

GENERAL LIBRARY
JAN 10 1922
UNIV. OF

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. v. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 66. Heft 3.

DER GANZEN REIHE 371. BANDES 3. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

DÖRRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Im Jahre 1921 erscheinen Bd. 64, 65 und 66 à 8 Hefte. Preis von Bd. 66 M. 60.—.

Nach dem Ausland mit Valuta-Aufschlag.

Ausgegeben am 6. Dezember 1921.

Inhalt.

	Seite
1. A. Byk. Das Theorem der übereinstimmenden Zustände und die Quantentheorie der Gase und Flüssigkeiten	157
2. R. Minkowski. Untersuchungen über die magnetische Drehung der Polarisationssebene in nichtleuchtendem Na-Dampf. (Hierzu Taf. I.)	206
3. Stjepan Mohorovičić. Die Rotverschiebung der Spektrallinien vom Standpunkt der Newtonschen Physik	227

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **München, Leopoldstraße 91.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

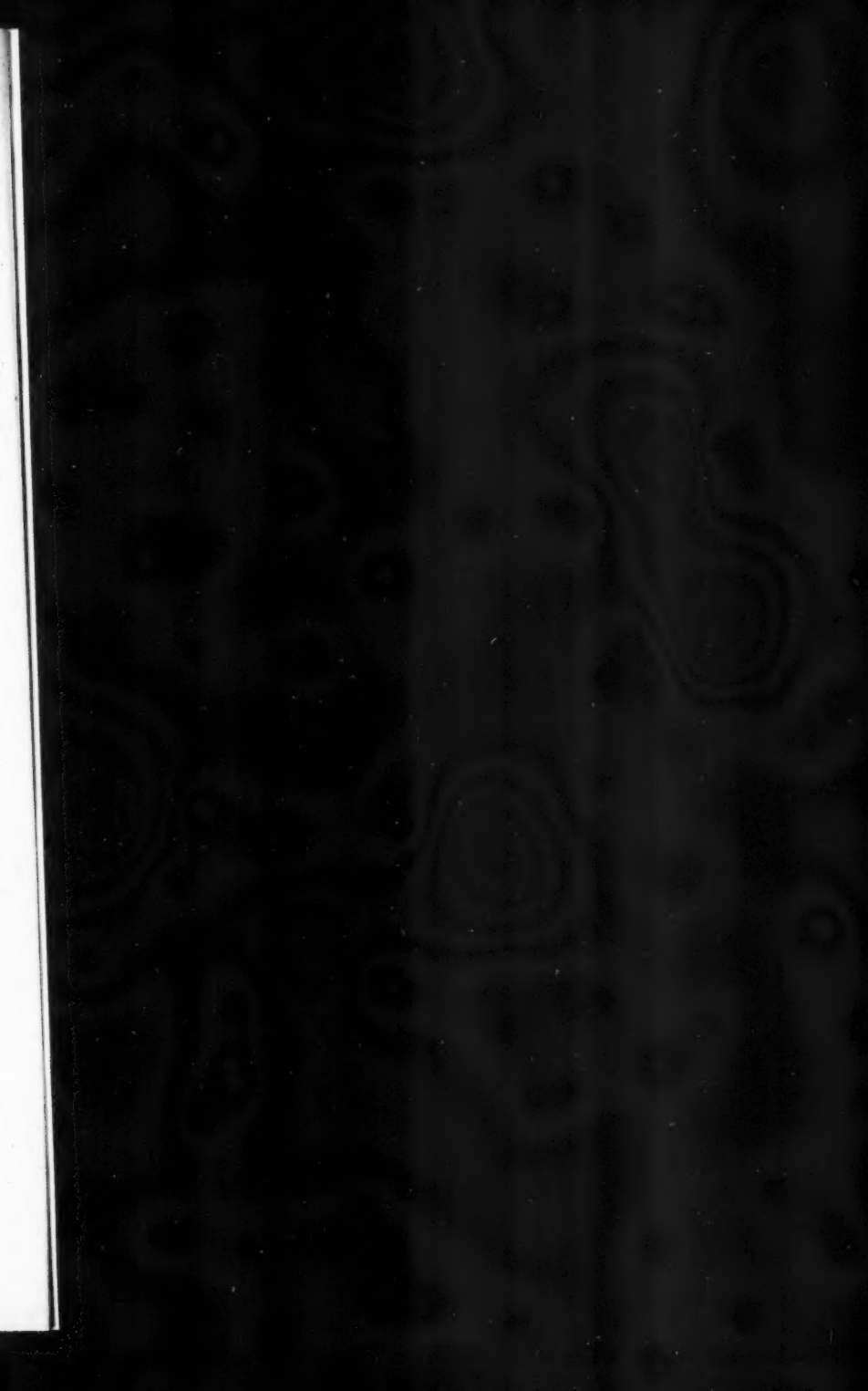
Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten **Abhandlungen** oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.



ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 66.

1. *Das Theorem der übereinstimmenden Zustände und die Quantentheorie der Gase und Flüssigkeiten*¹⁾; von A. Byk.

Inhaltsübersicht: Das Theorem der übereinstimmenden Zustände und die Sonderstellung der Substanzen mit niedriger kritischer Temperatur. — Quantentheoretische Verallgemeinerung des Theorems der übereinstimmenden Zustände („Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände“). — Prüfung des Quantentheorems an den Zustandsgleichungen der Sättigung: 1. Berechnung von Dampfdruckgleichungen und von Siedepunkten; 2. Berechnung von Dampfvolungleichungen und von Siedevolumina; 3. Berechnung des kritischen Koeffizienten. — Die Thermodynamik der Gase und Flüssigkeiten und die Quantentheorie. Absolute Größen und Relativitätsprinzip. — Zusammenfassung.

Das Theorem der übereinstimmenden Zustände und die Sonderstellung der Substanzen mit niedriger kritischer Temperatur.

Aus den vergeblichen Versuchen, die Thermodynamik der Wärmestrahlung nach der statistischen Methode auf die klassische Molekularmechanik und Elektrodynamik zu begründen, hat bekanntlich M. Planck den Ausweg durch Einführung seines universellen Wirkungsquantums gefunden. Damit war zugleich die Aufgabe gegeben, diese neue und im prinzipiellen Gegensatz zur klassischen Physik stehende Anschauung auf demjenigen Gebiete anzuwenden und zu prüfen, das von jeher das eigentliche Feld der Thermodynamik und der Molekularstatistik gewesen ist, der Lehre von den Flüssigkeiten und Gasen. Merkwürdigerweise hat sich aber die Quantentheorie in der Hauptsache nach einer ganz anderen Richtung entwickelt, die im Bohrschen Atommodell ihren charakteristischen Ausdruck gefunden hat. Auch soweit sie auf die Theorie der Aggregatzustände bisher angewandt worden ist, hat sie für die Flüssigkeiten und Gase bedauerlicherweise bisher eine weit geringere Ausbeute an Resultaten ergeben als bei den festen

1) Vgl. die vorläufige Mitteilung des Verfassers unter dem gleichen Titel. (Phys. Zeitschr. 22. S. 15. 1921.)

Körpern. Bei diesen hat schon früh A. Einstein¹⁾ auf die Folgerungen hingewiesen, die sich bezüglich der spezifischen Wärme aus der Analogie schwingender Atome mit Planckschen Oszillatoren ergeben, und die Theorie hat hier in der von P. Debye²⁾ vervollkommenen Form bereits einen gewissen Abschluß gefunden. Man hat nun zwar versucht³⁾ die Methode der Eigenschwingungen auch auf den fluiden Zustand zu übertragen; doch dieses Verfahren erscheint etwas künstlich⁴⁾ und hat eigentlich auch kaum weiter geführt als zur Bestätigung des bisherigen Hauptresultates der Quantentheorie auf diesem Gebiete, nämlich des Ausdruckes für die Entropie der idealen, hochtemperierten und hochverdünnten Gase sowie der zugehörigen chemischen Konstanten.

Die das elementare Wirkungsquantum enthaltende Entropiekonstante der idealen Gase hat aber die Eigentümlichkeit, daß sie bei der Bildung der wichtigsten thermodynamischen Beziehungen, der Zustandsgleichung und der spezifischen Wärme, herausfällt⁵⁾, so daß gerade dieser Grenzfall zu einer allgemeineren Prüfung der Quantentheorie beim fluiden Zustand wenig geeignet erscheint. Daß die Entropie- bzw. chemische Konstante in der Dampfdruckformel auftritt, d. h. in einem Falle, wo neben dem idealen Gase die tropfbare Flüssigkeit in Betracht zu ziehen ist, weist darauf hin, daß *Quanteneffekte* nicht nur bei extrem tiefen *Temperaturen*, wo man sie bisher gesucht hat, sondern auch *bei höheren* zu erwarten sind, wenn man sich *nicht* nur auf den *hochverdünnten Zustand* beschränkt.

M. Planck⁶⁾ hat durch seine Einteilung des Phasenraums in gewisse endliche Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit eine weit allgemeinere Methode zur quantentheoretischen Behandlung von Molekülsystemen als diejenige der Eigenschwingungen angegeben. Aber auch sie hat bisher noch nicht

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. **22**, S. 180. 1907.

2) P. Debye, Ann. de Phys. **39** S. 789. 1912.

3) H. Tetrode, Phys. Zeitschr. **14**, S. 212. 1913; W. H. Keesom, ebenda S. 665.

4) Vgl. A. Sommerfeld, Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität, gehalten in Göttingen 1913. S. 146 Leipzig 1914, sowie M. Born, Phys. Zeitschr. **15**, S. 185. 1914.

5) Vgl. M. Planck, Wärmestrahlung. 2. Aufl. S. 124. Leipzig 1913.

6) M. Planck, Ann. d. Phys. **50**, S. 385. 1916.

über die idealen Gase¹⁾ hinausgeführt. Es wäre gewiß nicht leicht, die Plancksche *Strukturtheorie* des *Phasenraumes* explicite auf den fluiden Zustand im allgemeinen anzuwenden, wo dann die endliche Ausdehnung der Moleküle und die van der Waalsschen Anziehungskräfte berücksichtigt werden müßten. Aber wir werden sehen, daß auch ohne solche spezielle und daher bis zu einem gewissen Grade willkürliche Annahmen die von Planck angenommene allgemeine Grundlage der molekularen Quantenmechanik für die Thermodynamik der stärker komprimierten Gase und Flüssigkeiten zu hinreichend bestimmten Folgerungen führt, um einer experimentellen Prüfung zugänglich zu sein.

Die Teilung des Phasenraumes gibt die charakteristische thermodynamische Funktion und damit das gesamte thermodynamische Verhalten einer Substanz, sobald man eine Hypothese über das Gesetz hinzufügt, nach welchem die Phasenpunkte einer großen Anzahl von gleichartigen, gegenseitig unabhängigen Systemen innerhalb eines einzelnen Elementargebietes des Phasenraumes angeordnet sind.²⁾ Geht man etwa von der *freien Energie* durch *Differentiation* nach dem Volumen zur *Zustandsgleichung* über, so kommt man an einen Punkt, wo die *klassische* und die *Quantentheorie* in ihren Aussagen *charakteristisch verschieden* sind und wo gleichzeitig ein *reiches experimentelles Material* zur Verfügung steht. Für Molekülsysteme, die der Bedingung der mechanischen Ähnlichkeit genügen, führt nämlich, wie H. Kamerlingh Onnes³⁾ gezeigt hat, die klassische Mechanik auf das van der Waalsche Theorem der übereinstimmenden Zustände.⁴⁾ Dieses erweist sich seinem empirischen Geltungsbereich nach, wenn man von den Abweichungen absieht, die durch ungenügende Erfüllung der Voraussetzungen mechanischer Ähnlichkeit, besonders Unterschiede in der geometrischen Form der Moleküle und Assoziation, bedingt sind, als ein Grenzfall für Substanzen

1) M. Planck, Sitzungsber. der Preußischen Akademie der Wissenschaft zu Berlin 1916. S. 667.

2) M. Planck, Ann. d. Phys. 50. S. 418. 1916.

3) H. Kamerlingh Onnes, Archives Néerlandaises 30. S. 112. 1897.

4) Dieses Theorem umfaßt zwar die spezielle van der Waalssche Zustandsgleichung, ist aber weit allgemeiner als sie.

mit hohen kritischen Temperaturen. Die Abweichungen von diesem Theorem sind im allgemeinen um so größer, je tiefer die kritische Temperatur bzw., was nach Guldberg¹⁾ auf dasselbe hinauskommt, der Siedepunkt liegt²⁾, am stärksten also bei niedrig siedenden Gasen, speziell beim Helium.

Es fragt sich, ob diese Abweichungen derart sind, daß die ganze Theorie aufzugeben ist oder ob es möglich sein wird, sich von ihnen durch eine Veränderung oder Fortbildung Rechenschaft zu geben. „Die Entscheidung“³⁾ kann keinen Augenblick zweifelhaft sein; die Erfolge der Theorie sind so unleugbar, das Gebiet der Erscheinungen, das sie zu beherrschen beansprucht, so ausgedehnt, daß es eine im höchsten Maße dankbare Aufgabe sein würde, den Abweichungen nachzugehen und sorgfältig zu prüfen, nach welchen Seiten eine Umgestaltung oder Erweiterung der Theorie unerlässlich ist.“

Sofern das Theorem der übereinstimmenden Zustände molekulartheoretisch auf die klassische Mechanik basiert ist, erscheint es aussichtsvoll, unter Ersatz der klassischen durch die Quantenmechanik dieses Theorem so zu erweitern, daß es der erwähnten charakteristischen *Sonderstellung der tiefsiedenden Substanzen* Rechnung trägt, entsprechend der Erfahrung aber seine Gültigkeit für Körper von nicht zu niedriger kritischer Temperatur beibehält.

Quantentheoretische Verallgemeinerung des Theorems der übereinstimmenden Zustände („Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände“).

Das *Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit*, die klassisch molekularmechanische Grundlage des Theorems der übereinstimmenden Zustände nach Kamerlingh Onnes⁴⁾, läßt sich kurz folgendermaßen ausdrücken: Lassen sich für zwei verschiedene chemische Individuen, die wir jedes aus unter sich gleichartigen Molekülen aufgebaut denken, zwei Wertetripel von Masse, Länge und Zeit angeben, derart daß in beiden

1) C. M. Guldberg, Zeitschr. f. physikal. Chemie 5. S. 374. 1890.

2) Vgl. H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom: Die Zustandsgleichung (Enzyklopädie der Mathem. Wissensch. V, 1 Heft 5. S. 720. Leipzig 1912.

3) W. Nernst, Theoretische Chemie. S. 241. 7. Aufl. Stuttgart 1913.

4) Vgl. oben S. 159.

Molekülsystemen einander entsprechende Größen beliebiger Dimension, auf das entsprechende Tripel von Einheiten bezogen, durchweg die gleichen Zahlenwerte annehmen, so heißen die beiden Systeme mechanisch ähnlich. Mechanisch ähnliche Systeme befinden sich nach Kamerlingh Onnes in übereinstimmenden Zuständen, d. h. einander entsprechende, an Mittelwerte in den Molekülsystemen anknüpfende Zustandsgrößen, wie der Druck, werden, wenn man sie auf ihre spezifischen Einheiten bezieht, für alle Substanzen durch die gleichen Zahlenwerte dargestellt. In mechanisch ähnlichen Systemen werden sich etwa die freien Weglängen der Moleküle wie die Molekulardurchmesser verhalten müssen.

Die Thermodynamik eines chemisch einatomigen komprimierten Gases bzw. einer Flüssigkeit, deren Moleküle nicht als Massenzentren angesehen werden dürfen, baut sich molekulartheoretisch auf der statistischen Betrachtung einer sehr großen Anzahl (N) Moleküle von zunächst je sechs Freiheitsgraden auf. Die Zustände des Molekülsystems sind daher in einem $12N$ -dimensionalen Phasenraum darzustellen. Da die Volumina der endlichen Zellen des Phasenraumes von dem Planckschen Wirkungsquantum h abhängen, geht diese Größe in die aus der Struktur des Phasenraums abzuleitende Entropie bzw. freie Energie ein. Denken wir uns jetzt den Phasenraum eines zweiten Molekülsystems, das dem ersten mechanisch ähnlich ist, wobei wir uns für den Augenblick vorstellen, daß sich auch die Größe h nach dem Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit ändere; dann müßte wegen der Dimension von h gelten

$$\frac{h_1}{h_2} = \left(\frac{m_1}{m_2}\right) \left(\frac{t_2'}{t_1'}\right) \left(\frac{t_1}{t_2}\right)^2,$$

wobei die Quotienten auf der rechten Seite der Gleichung die Verhältnisse der in C.G.S.-Einheiten gemessenen Fundamenteinheiten der Masse, Zeit und Länge in den beiden Systemen angeben. Wählen wir nun für beide Molekülsysteme Maßsysteme mit diesen Verhältnissen der Fundamenteinheiten, so werden wir in beiden Fällen zu identischen charakteristischen thermodynamischen Funktionen geführt. Für die reduzierte freie Energie, die wir dem Gebrauch der physikalischen Chemiker entsprechend als charakteristische Funktion wählen, womit Volumen und Temperatur als unabhängige Variable

gesetzt sind, wird dann in irgend einem der mechanisch ähnlichen Molekülsysteme:

$$(1) \quad \left(\frac{F/N}{\frac{m l^2}{t'^2}} \right) = f_1 \left(\frac{v/N}{l^3}, \quad \frac{k' T}{\left(\frac{m l^2}{t'^2} \right)}, \quad \left(\frac{h}{\frac{m l^2}{t'}} \right) \right).$$

Dabei ist F die freie Energie pro Mol, N die Anzahl wahrer Moleküle im Mol, v das Molvolumen, T die absolute Temperatur; k' ist ein zunächst noch unbestimmter Proportionalitätsfaktor der Dimension Energie:Temperatur.

Die Einführung eines solchen Faktors ist erforderlich, da die Temperatur zunächst überhaupt keine mechanische Größe, sondern eine solche sui generis ist und daher keine Dimension in bezug auf Länge, Masse und Zeit besitzt. Nun besteht ganz allgemein die Beziehung¹⁾

$$(2) \quad T = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_v} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial \log W}{\partial U} \right)_v}$$

(S Entropie pro Mol, U innere Energie pro Mol, W thermodynamische Wahrscheinlichkeit des Systems, \log = logarithmus naturalis), wobei k , die molekulare Gaskonstante, im C.G.S.-Grad-System eine universelle Konstante von der Dimension Energie:Temperatur ist. Soll diese Konstante den gleichen Zahlenwert für ein beliebiges spezifisches Maßsystem erhalten und sollen damit auch, wie das klassische Theorem der überstimmenden Zustände es fordert, mechanisch ähnliche Systeme gleichen Zahlenwerten der reduzierten Temperaturen entsprechen, so müssen wir, da $\log W$ eine reine Zahl ist, die spezifische Einheit der Temperatur proportional derjenigen der Energie wählen. Sofern k' in (1) das Verhältnis der spezifischen Energie- zur spezifischen Temperatur-Einheit bezeichnet, ist also k' eine universelle Konstante. Das dritte, konstante, dimensionslose Argument in f_1 (Gleichung (1)) wird, so lange h dem Ähnlichkeitsprinzip folgt, ebenfalls eine universelle Konstante. In der Tat ist für individuelle Konstanten in reduzierten Gleichungen, die dem Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit folgen, kein Platz.

1) M. Planck, Wärmestrahlung. 2. Aufl. S. 117, Gleichung 164 sowie M. Planck, Thermodynamik. 5. Aufl. S. 122. Leipzig 1917.

Nun gilt zwar für jede Phasenbahn die klassische Dynamik¹⁾, und es transformieren sich deshalb sämtliche Koordinaten und Impulse der einzelnen Phasenbahnen sowie alle aus ihnen abgeleiteten mechanischen Größen, wie etwa die Energie, nach dem Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit. Aber dies gilt nicht für die Volumina der Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit und für die Größe h , die, trotzdem sie von nicht verschwindender Dimension ist, dennoch eine universelle Invariante darstellt, die sich, in C.G.S.-Einheiten gemessen, beim Übergang von einem ersten Molekülsystem zu einem ihm im klassischen Sinne mechanisch ähnlichen ihrem Werte nach nicht ändert. Gehen wir also von einem System von Phasenbahnen eines Molekülsystems zu dem eines ihm bezüglich der einzelnen Phasenbahnen, d. h. im klassischen Sinne, mechanisch ähnlichen einer anderen Molekülgattung²⁾ über, so wird wegen dieser Eigenschaft von h in dem Ausdruck auf der rechten Seite von (1) das dritte Argument keine universelle Invariante mehr sein, sondern eine individuelle, dimensionslose Konstante mit einem Zahlenwert werden, der umgekehrt proportional der spezifischen Einheit einer Größe der Dimension Energie:Zeit für die betreffende Molekülgattung ist.

Wir müssen in (1) der Beobachtung unmittelbar zugängliche Fundamenteinheiten für die einzelnen Substanzen einführen. Für die Temperatur wählen wir, wie das bei der Formulierung des klassischen Theorems der übereinstimmenden Zustände üblich ist, die kritische Temperatur ϑ_0 als spezifische Einheit.

Die spezifische Energieeinheit erhalten wir aus der spezifischen Temperatureinheit nach dem Grundsatz des absoluten Maßsystems, indem wir die Konstante eines Naturgesetzes gleich 1 setzen und wählen als solches die Boltzmann-Plancksche Beziehung zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit:

$$(3) \quad S = k \log W.$$

Da die spezifische Einheit der Entropie als einer Größe von

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 50. S. 387. 1916.

2) Wo in der Folge von mangelnder mechanischer Ähnlichkeit insbesondere der Moleküle schlechthin die Rede ist, ist stets die Ähnlichkeit bezüglich der einzelnen Phasenbahnen, d. h. im klassischen Sinne, gemeint.

der Dimension Energie: Temperatur gleich $\frac{k' \vartheta_0}{\vartheta_0} = k'$ und $\log W$ eine reine Zahl ist, so muß dann also sein

$$(4) \quad S/k' = \log W,$$

also $k' = k (4a)$, und wir kommen zu $k \vartheta_0$ als spezifischer Energieeinheit.¹⁾

Da wir hier die molekulare Gaskonstante k und nicht die molare R benutzt haben, so erscheint es folgerichtig, bei den spezifischen Einheiten von Masse und Volumen ebenso zu verfahren. Als solche wählen wir also m_0 , die Molekülmasse, und q_0/N , das durchschnittliche Volumen, das einem wahren Molekül im kritischen Zustande zur Verfügung steht, oder das kritische Molekülvolumen. Die spezifischen Einheiten von Länge, Masse, Zeit und Temperatur werden somit²⁾:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{Länge:} & \left(\frac{q_0}{N} \right)^{1/3} \text{ cm;} \\ \text{Masse:} & m_0 = \frac{M}{N} \text{ g;} \\ \text{Zeit:} & m_0^{1/2} \left(\frac{q_0}{N} \right)^{1/3} (k \vartheta_0)^{-1/2} \text{ sec;} \\ \text{Temperatur:} & \vartheta_0 \text{ grad.} \end{array} \right.$$

Fundamentaleinheiten sind hier die der Länge (Volumen), Masse und Temperatur, während die Zeit-(Energie)-Einheit durch die Forderung gewonnen wird, daß die Entropie dem Logarithmus der Wahrscheinlichkeit nicht nur proportional, sondern gleich sein soll. Infolge des *molekularen, nicht molaren* Charakters des *Maßsystems* tut man gut, die auftretenden thermodynamischen Größen, wie Volumen und Verdampfungswärme, auf ein Molekül und nicht auf ein Mol zu beziehen.

Wegen des Eingreifens der dem Ähnlichkeitsprinzip nicht folgenden Konstanten h darf man die Einheiten (5) für Länge

1) Dies führt zu $k \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$ als spezifischer Einheit der Entropie in Übereinstimmung mit dem natürlichen Planckschen Maßsystem (Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 2. Aufl., S. 168). Die spezifische Entropieeinheit ist im Gegensatz zu den spezifischen Einheiten von Größen anderer Dimension von der besonderen Beschaffenheit des Molekülsystems unabhängig.

2) M ist das Molekulargewicht.

und Zeit nicht einfach mit l und t' proportional setzen, sondern hat den Zusammenhang der beiden Arten von Einheiten erst zu ermitteln. Die gleiche Betrachtung wie für die Funktion f_1 gilt für jede reduzierte thermodynamische Funktion¹⁾, so auch für die reduzierten Werte von q_0/N und $k \vartheta_0$; nur fallen hier, da es sich beim kritischen Punkte um ein im Sinne der physikalisch-chemischen Gibbsschen Phasenregel invariantes System handelt, die beiden ersten in (1) auftretenden Argumente fort, und es wird (g_1, g_2, g_3, g_4 sind Zeichen für ihrer Form nach zunächst unbestimmt bleibende Funktionen):

$$(6) \quad \frac{q_0/N}{l^3} = g_1 \left[\frac{h}{(m_0 l^3)} \right];$$

$$(7) \quad \left(\frac{k \vartheta_0}{l'^2} \right) = g_2 \left[\frac{h}{(m_0 l'^2)} \right].$$

Aus (6) und (7) lassen sich l und l' als Funktionen von $h, m_0, q_0/N, k \vartheta_0$ darstellen. Die Lösungen dieser Gleichungen haben die Form:

$$(8) \quad l = g_3 \left[\frac{h}{m_0^{1/3} \left(\frac{q_0}{N} \right)^{1/3} (k \vartheta_0)^{1/3}} \right] \cdot \left(\frac{q_0}{N} \right)^{1/3}.$$

$$(9) \quad l' = g_4 \left[\frac{h}{m_0^{1/2} \left(\frac{q_0}{N} \right)^{1/2} (k \vartheta_0)^{1/2}} \right] \cdot m_0^{1/2} \left(\frac{q_0}{N} \right)^{1/2} (k \vartheta_0)^{-1/2}.$$

Diese Lösungen müssen sich nämlich aus einem Faktor von der Dimension einer Länge bzw. einer Zeit und einem zweiten dimensionslosen Faktor zusammensetzen. Die einzige Kombination von $m_0, \left(\frac{q_0}{N} \right), (k \vartheta_0)$, die die erste Bedingung erfüllt, ist

$$(10) \quad \left(\frac{q_0}{N} \right)^{1/3} \quad \text{bzw.} \quad (11) \quad m_0^{1/3} \left(\frac{q_0}{N} \right)^{1/3} (k \vartheta_0)^{-1/3}.$$

Sei

$$(12) \quad h^{1/3} m_0^{1/3} \left(\frac{q_0}{N} \right)^{1/3}$$

eine Kombination von $h, m_0, q_0/N$, welche die erste Bedingung ebenfalls erfüllt, so können wir hierfür stets setzen

1) Vgl. unten S. 170.

$$\left[\frac{h}{m_0^{1/2} \left(\frac{q_0}{N} \right)^{1/2} (k \vartheta_0)^{1/2}} \right]^{i_1} \left[m_0^{i_2 + i_3} \left(\frac{q_0}{N} \right)^{i_1 + i_2} (k \vartheta_0)^{i_2} \right],$$

wo der Nenner im ersten Faktor diejenige Kombination von m_0 , $\left(\frac{q_0}{N} \right)$, $(k \vartheta_0)$ ist, die die Dimension von h besitzt. Dadurch geht dieser erste Faktor mit in den dimensionslosen Faktor von l bzw. l' ein. Der zweite Faktor aber als eine Funktion von m_0 , $\left(\frac{q_0}{N} \right)$, $(k \vartheta_0)$ muß wieder die Form (10) bzw. (11) haben. Zu dem gleichen Resultat kommen wir, wenn wir in (12) statt $(k \vartheta_0)$ die Einheiten m_0 oder $\left(\frac{q_0}{N} \right)$ aussparen.

Der dimensionslose Faktor von l bzw. l' kann nur von solchen Kombinationen von h , m_0 , $\left(\frac{q_0}{N} \right)$, $(k \vartheta_0)$ abhängen, die selbst dimensionslos sind. Sie lassen sich sämtlich auf die Kombination

$$(13) \quad w = \frac{h}{m_0^{1/2} \left(\frac{q_0}{N} \right)^{1/2} (k \vartheta_0)^{1/2}}$$

zurückführen. Sei nämlich eine solche dimensionslose Kombination $h^{\lambda_1} \cdot m_0^{\lambda_2} \cdot \left(\frac{q_0}{N} \right)^{\lambda_3} \cdot (k \vartheta_0)^{\lambda_4}$, wofür wir stets schreiben können

$$(14) \quad \left[h \cdot m_0^{\lambda_2/\lambda_1} \left(\frac{q_0}{N} \right)^{\lambda_3/\lambda_1} (k \vartheta_0)^{\lambda_4/\lambda_1} \right]^{\lambda_1}.$$

Nun ist aber $m_0^{-1/2} \left(\frac{q_0}{N} \right)^{-1/2} (k \vartheta_0)^{-1/2}$ die einzige Kombination der drei Größen m_0 , $\left(\frac{q_0}{N} \right)$, $(k \vartheta_0)$, die die Dimension von h zu kompensieren vermag. (14) geht daher in w^{λ_1} über. Der dimensionslose Faktor von l bzw. l' wird also eine Funktion von w allein. Substitution von (8) und (9) in (1) gibt, wenn wir entsprechend (5) $m = m_0$ und entsprechend (4a) $k' = k$ setzen

$$\frac{(F/N) g_3^2(w)}{g_3^2(w) (k \vartheta_0)} = f_1 \left[\frac{w/N}{g_3^2(w) \cdot \left(\frac{q_0}{N} \right)}, \frac{(k T) \cdot g_4^2(w)}{g_3^2(w) \cdot (k \vartheta_0)}, \frac{w \cdot g_4(w)}{g_3^2(w)} \right].$$

Da g_3 und g_4 willkürliche Funktionen von w sind, so läßt sich dies auch einfacher schreiben:

$$(15) \quad \frac{F/N}{k \vartheta_0} = f \left[\left(\frac{v/N}{\vartheta_0/N} \right), \left(\frac{T}{\vartheta_0} \right), \frac{h}{m_0^{1/2} \left(\frac{\vartheta_0}{N} \right)^{1/2} (k \vartheta_0)^{1/2}} \right] = f(q, \vartheta, w),$$

wobei $\frac{v}{\vartheta_0} = q$ und $\frac{T}{\vartheta_0} = \vartheta$ die reduzierten Volumina bzw. Temperaturen bezeichnen.

w ist seiner Definition nach der Wert des Planckschen Wirkungsquantums, ausgedrückt in dem spezifischen Maßsystem der Substanz oder, entsprechend der beim Theorem der übereinstimmenden Zustände üblichen Ausdrucksweise, das auf die betreffende Substanz „reduzierte Wirkungsquantum“.¹⁾

Der Inhalt von Gleichung (15) läßt sich dann folgendermaßen ausdrücken: *Die reduzierte freie Energie einer Gruppe chemisch einheitlicher Substanzen, deren thermodynamische Zustände sich bezüglich ihrer Phasenbahnen durch mechanisch ähnliche Molekülsysteme darstellen lassen, ist eine universelle Funktion des reduzierten Volumens, der reduzierten Temperatur und des auf die betreffende Substanz reduzierten Wirkungsquantums.* Ich möchte diesen Satz als das „Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände“ bezeichnen.

Die Forderung bezüglich ihrer Phasenbahnen mechanisch ähnlicher Molekülsysteme beschränkt das quantentheoretisch erweiterte Theorem der übereinstimmenden Zustände streng genommen wie das klassische auf Substanzen mit gleicher Molekülzahl. Allgemein wird es daher nur für solche Eigenschaften gelten können, bezüglich deren sich die mehratomigen Moleküle wie einatomige verhalten, für die sie also als starre Gebilde nach Art der einatomigen zu betrachten sind. Das Theorem umfaßt daher nicht allgemein etwa die spezifische Wärme. Aber es hat sich doch beim klassischen Theorem gezeigt, und das gilt, da jetzt auch die Substanzen mit tiefen

1) Nicht das „reduzierte Wirkungsquantum der betreffenden Substanz“. Es handelt sich nicht etwa um ein von Substanz zu Substanz veränderliches Wirkungsquantum. Die universelle Konstanz von h , in C.G.S. gemessen, bleibt erhalten; nur die Maßzahl von h ändert sich durch das von Substanz zu Substanz veränderliche Maßsystem. Im spezifischen Maßsystem [vgl. (5)] ist die spezifische Maßeinheit einer Größe der Dimension Energie \times Zeit gleich $m_0^{1/2} \left(\frac{\vartheta_0}{N} \right)^{1/2} (k \vartheta_0)^{1/2} \text{ g cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

kritischen Temperaturen mit einbezogen werden können, in noch höherem Maße für das Quantentheorem, daß man auch *kompliziertere Moleküle* sehr *weitgehend* als *praktisch einatomig* behandeln darf.

Da es in (15) nur auf den Quotienten

$$w = \frac{h}{m_0^{1/2} \left(\frac{\varphi_0}{N} \right)^{1/2} (k g_0)^{1/2}},$$

nicht aber auf seinen Zähler und Nenner einzeln ankommt, so wirkt eine Vergrößerung des Nenners ebenso, wie eine Verkleinerung des Zählers wirken würde. Für *verschwindendes* h gehen aber die *endlichen Volumelemente* des *Phasenraumes* in *Volumdifferentiale* über und damit die *Quantenmechanik* wieder in die *klassische Mechanik*.¹⁾ Dasselbe ist also der Fall für kleine w , wie sie durch hohes Molekulargewicht, hohes kritisches Volumen und hohe kritische Temperatur bedingt werden, drei Umstände, die im allgemeinen miteinander parallel gehen. Bei Gültigkeit der klassischen Mechanik bzw. für kleine w wird die Funktion f in (15) von w unabhängig. Das *klassische* van der Waalssche Theorem der übereinstimmenden Zustände erscheint so als ein *Grenzgesetz* für *kleine reduzierte Wirkungsquanten* oder *hohe Molekulargewichte*, *hohe kritische Volumina* und *hohe kritische Temperaturen* bzw. Siedepunkte.²⁾ In der Tat ist, auch abgesehen von dem schon hervorgehobenen Einfluß der kritischen bzw. Siedetemperatur auf den Wert der thermodynamischen Quasi-Invarianten³⁾, ein Einfluß des Molekulargewichts und der Anzahl Atome im Molekül bzw. des kritischen Volumens etwa bei der reduzierten Konstante der van der Waalsschen Dampfdruckgleichung beobachtet worden.⁴⁾

1) Vgl. M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung. 2. Aufl. S. 150.

2) Die Verhältnisse der klassischen Molekularmechanik treten als Grenzfall auch bei relativ großen w für extrem hohe reduzierte Volumina und Temperaturen auf, so in der unter diesen Verhältnissen auch für He und H₂ geltenden Zustandsgleichung der idealen Gase.

3) Vgl. S. 180, Fußnote 5.

4) W. Nernst, Theoretische Chemie. 7. Aufl. S. 235; auch A. Einstein (Ann. d. Phys. 34. S. 169. 1911) stellt allgemein fest, daß Stoffe mit sehr kleinen Molekülen vom Gesetz der übereinstimmenden Zustände erheblich abweichen.

Die Tab. I (S. 174 bzw. 176) enthält in der fünften Kolumne die w -Werte¹⁾ für eine Reihe von Substanzen²⁾ von He ($\vartheta_0 = 5,20^\circ \text{ K.}$) bis zu Jodbenzol ($\vartheta_0 = 721^\circ \text{ K.}$). Sie gehen von $w = 2,04$ bei He bis zu 0,0131 bei SnCl_4 herunter. Das reduzierte Wirkungsquantum erweist sich in der Tat als eine Zahl von der Größenordnung 1 für die Substanzen mit niedriger kritischer Temperatur, bei denen Abweichungen vom klassischen Theorem der übereinstimmenden Zustände beobachtet werden, während sein Wert für die hochsiedenden Substanzen, die dem klassischen Theorem der übereinstimmenden Zustände folgen, wie es sein soll, durch eine sehr kleine Zahl gegeben ist. Unser auf Eigenschaften der Moleküle begründetes, *spezifisches Maßsystem*, das dem *molekularen* Charakter der Größe h Rechnung trägt, erscheint somit auch bezüglich der *Größenordnung zweckmäßig* gewählt.

Man kann sich den Einfluß der Absolutwerte von w auf die Gültigkeit des klassischen Theorems der übereinstimmenden Zustände bzw. des Prinzips der mechanischen Ähnlichkeit durch eine *Analogie* mit dem photomechanischen Verfahren der Autotypie verdeutlichen. Bei dieser schaltet man in der photographischen Kamera vor die lichtempfindliche Schicht eine sogenannte *Rasterplatte*, d. h. eine Glasplatte, die von zwei zueinander senkrechten Systemen äquidistanter, dunkler, gerader Linien durchsetzt ist, die sie in Elementarquadrate von endlicher Größe zerlegen. Man erhält dann statt eines Halbtonbildes mit kontinuierlichem Übergang der Lichter und Schatten ein Negativ, das, wie es für den Illustrationsdruck erforderlich ist, aus unvermittelt nebeneinandergesetzten, einheitlich hellen oder dunklen Flächen von der Größenordnung der unter sich gleichen Elementarquadrate der Rasterplatte zusammengesetzt ist. Macht man nun mit dem gleichen Raster, d. h. mit unveränderter Größe seiner Elementarquadrate, Aufnahmen des gleichen Objektes, z. B. einer Gruppe untereinander gleich großer schwarzer Kreisflächen auf weißem

1) Bezüglich der für die Berechnung benutzten numerischen Daten vgl. unten S. 173.

2) Die Numerierung der Substanzen unterscheidet sich etwas von derjenigen in der vorläufigen Mitteilung des Verfassers (Phys. Zeitschr. 22. S. 16. 1921), da hier CH_3Cl (Nr. 12) neu eingefügt ist.

Grunde, in verschiedener Größe, so werden die erhaltenen Bilder einander merklich ähnlich sein, solange das Elementarquadrat des Rasters klein gegen die Flächenabmessungen, im speziellen Falle also die schwarzen Kreisflächen des Bildes ist. Die Ähnlichkeit hört aber auf, und die *Zusammensetzung* des Bildes aus *diskontinuierlichen Elementen* macht sich deutlich bemerkbar, sobald die Flächenabmessungen des Negativs von der gleichen Größenordnung werden wie die *Elementarquadrate* des Rasters. Die Flächenabmessungen der Figur stehen somit in einem ähnlichen Verhältnis zu den endlichen Flächenelementen des Rasters wie die Größen $\left[m_0^{1/2} \left(\frac{q_0}{N} \right)^{1/2} (k \vartheta_0)^{1/2} \right]^n$ zu den Volumelementen h^n des Phasenraumes eines Systems mit n Freiheitsgraden.

Die zu (15) führenden Betrachtungen können auch auf jede andere Zustandsgröße G angewandt werden, so daß für eine solche, wenn ihre Dimension durch p_0, q_0, r_0, s_0 charakterisiert ist, allgemein gilt:

$$(16) \quad \frac{G}{m_0^{p_0} \left(\frac{q_0}{N} \right)^{q_0} (k \vartheta_0)^{r_0} (\vartheta_0)^{s_0}} = g(q, \vartheta, w)$$

bzw.

$$(17) \quad G = g(q, \vartheta, w) \cdot m_0^{p_0} \left(\frac{q_0}{N} \right)^{q_0} (k \vartheta_0)^{r_0} (\vartheta_0)^{s_0};$$

d. h. sie ist das Produkt einer universellen Funktion von q, ϑ, w mit einem Ausdruck, der aus $m_0, \left(\frac{q_0}{N} \right), (k \vartheta_0), \vartheta_0$ entsprechend ihrer Dimension zusammengesetzt ist. Für eine von Volumen und Temperatur unabhängige Eigenschwingungszahl ν einer Substanz gilt z. B. nach (17)

$$\nu = g(w) \cdot m_0^{-1/2} \left(\frac{q_0}{N} \right)^{-1/2} (k \vartheta_0)^{1/2},$$

also für den Quotienten der nach der Quantentheorie charakteristischen Temperatur $\Theta = \frac{h \nu}{k}$ durch die kritische

$$\frac{\Theta}{\vartheta_0} = \frac{h}{k} g(w) \cdot m_0^{-1/2} \left(\frac{q_0}{N} \right)^{-1/2} (k \vartheta_0)^{-1/2} = w \cdot g(w).$$

Der Quotient der im Sinne der Quantentheorie charakteristischen Temperatur und der kritischen ist somit nicht konstant, wie es

doch das klassische Theorem der übereinstimmenden Zustände verlangen würde, sondern vielmehr eine *Funktion des reduzierten Wirkungsquantums*. Auch hier zeigt sich wie in dem Auftreten von w in dem Ausdruck der reduzierten freien Energie (15) die prinzipielle Unvereinbarkeit der Quantentheorie mit dem klassischen Theorem der übereinstimmenden Zustände, wenn man es auf beliebige Molekulargewichte und kritische Daten ausdehnen will.

Aus (15) erhält man die *Zustandsgleichung des Quantentheorems*, wobei p der Druck, Π_0 der kritische Druck, $\frac{p}{\Pi_0} = \Pi$ der reduzierte Druck und $\alpha = \frac{R \vartheta_0}{\Pi_0 q_0}$ der kritische Koeffizient ist, in den Formen:

$$(18) \quad \left(\frac{p}{k \vartheta_0 / q_0} \right) = - \left[\frac{\partial \left(\frac{F/N}{k \vartheta_0} \right)}{\partial \left(\frac{\vartheta/N}{q_0/N} \right)} \right]_{T \vartheta_0},$$

$$(19) \quad \Pi = - \alpha \left(\frac{\partial f}{\partial q} \right)_{\vartheta}$$

bzw.

$$(20) \quad \Pi = - \alpha \left(\frac{\partial u}{\partial q} \right)_{\vartheta} + \alpha \vartheta \left(\frac{\partial s}{\partial q} \right)_{\vartheta}$$

bei Berücksichtigung¹⁾, daß $F = U - T \cdot S$ bzw. $f = u - \vartheta \cdot s$, wenn wir die reduzierte Energie pro Molekül $u = \frac{U/N}{k \vartheta_0}$ und die reduzierte Entropie pro Molekül $s = \frac{S/N}{k}$ einführen. Für die Einheit des Druckes als einer Größe von der Dimension Energie: Volumen haben wir $\frac{k \vartheta_0}{q_0/N} = \Pi_0 \cdot \alpha$ und nicht Π_0 zu setzen, wie dies denn auch in (18) geschehen ist. Der auf unsere spezifischen Einheiten reduzierte Druck ist hier Π/α , nicht Π . Wir wollen trotzdem, dem üblichen Gebrauche entsprechend, Π als Abkürzung für p/Π_0 beibehalten und mit dem Ausdruck reduzierter Druck, soweit nichts Besonderes bemerkt ist, dieses Π bezeichnen.

Im kritischen Zustand, wo $\Pi = q = \vartheta = 1$, und daher auch allgemein wird der kritische Koeffizient α nach (19)

1) M. Planck, Thermodynamik, 5. Aufl. S. 122. 1917.

eine universelle Funktion von w allein, und die Zustandsgleichung (19) läßt sich auch schreiben (Φ mit oder ohne Index bezeichne irgend eine universelle Funktion):

$$(21) \quad \Phi(\varphi, \vartheta, \Pi, w) = 0.$$

Das *reduzierte Wirkungsquantum* stellt sich als der vielfach gesuchte¹⁾ *individuelle Parameter* der *universellen reduzierten Zustandsgleichung* dar.

Die *reduzierte Entropie* pro Molekül wird nach (15)

$$\frac{S}{N} = - \left[\frac{\partial \left(\frac{F/N}{k \vartheta_0} \right)}{\partial (T/\vartheta_0)} \right]_{\left(\frac{w/N}{\varphi_0/N} \right)}$$

bzw.

$$(22) \quad s = - \left(\frac{\partial f}{\partial \vartheta} \right)_{\varphi}.$$

Die *reduzierte innere Energie* pro Molekül wird:

$$(23) \quad u = f + \vartheta s = f - \vartheta \left(\frac{\partial f}{\partial \vartheta} \right)_{\varphi}.$$

Die Einführung von φ_0/N und ϑ_0 als spezifischen Einheiten hat nach der Definition der kritischen Temperatur zwei Beschränkungen in der Allgemeinheit der Funktion f zur Folge. Im kritischen Punkte ist nämlich²⁾ unabhängig von der speziellen Form der Zustandsgleichung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T=\vartheta_0} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T=\vartheta_0} = 0$$

(v = φ_0) (v = φ_0)

bzw.

$$(24) \quad \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \varphi} \right)_{\vartheta=1} = \left(\frac{\partial^2 \Pi}{\partial \varphi^2} \right)_{\vartheta=1} = 0$$

(q = 1) (q = 1)

oder nach Einführung von f :

$$(25) \quad \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} \right)_{\vartheta=1} = \left(\frac{\partial^3 f}{\partial \varphi^3} \right)_{\vartheta=1} = 0.$$

(q = 1) (q = 1)

Die aus dem Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände (Gleichung 15) abgeleitete Gleichung (19) bzw. (21), die Gleichung (22) und die Gleichung (23) repräsentieren die *drei Hauptgebiete* der *Thermodynamik*, nämlich die Lehre von

1) W. Nernst, Theoretische Chemie, 7. Aufl. S. 241. 1913.

2) Vgl. etwa J. P. Kuenen, Die Zustandsgleichung (Die Wissenschaft, Heft 20. Braunschweig 1907). S. 58.

der Zustandsgleichung, von der Entropie mit ihren Beziehungen zur chemischen Gleichgewichtslehre sowie die Lehre von der inneren Energie (Verdampfungswärme, spezifische Wärme).

Zur Prüfung können irgend welche, auch empirische Gesetzmäßigkeiten verwandt werden, da es zunächst nur darauf ankommt, zu zeigen, daß die *reduzierten thermodynamischen Funktionen universelle Funktionen von θ , φ und w* sind. Das eigentliche Ziel wird dabei sein schrittweise zu der vollständigen *expliziten Form* der universellen Funktion f des *Quantentheorems* der übereinstimmenden Zustände (Gleichung (15)) aufzusteigen, so wie man in der Thermodynamik des Vakuums (der Wärmestrahlung) von den speziellen Formen des Wienschen Energieverteilungsgesetzes und des Rayleigh-Jeansschen Strahlungsgesetzes zu der vollständigen Form des Planckschen Strahlungsgesetzes gelangt ist.

Es ist sehr bemerkenswert, daß das Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände im Gegensatz zum klassischen nicht nur die Zustandsgleichung (den *Druck*), den negativen partiellen *Differentialquotienten der freien Energie nach dem Volumen*, sondern auch die *Entropie*, den negativen partiellen Differentialquotienten der freien Energie nach der *Temperatur*, umfaßt.¹⁾ Dies rührt daher, daß es sich auf die charakteristische thermodynamische Funktion der freien Energie selbst, nicht nur auf ihren Volumkoeffizienten wie das klassische Theorem bezieht.

Prüfung des Quantentheorems an den Zustandsgleichungen der Sättigung.

Die Prüfung des hier entwickelten, in Gleichung (15) enthaltenen Quantentheorems der übereinstimmenden Zustände möge zunächst für die Zustandsgleichungen der Sättigung durchgeführt werden.

In der Tab. I sind, nach abnehmenden w -Werten geordnet, die 42 Substanzen zusammengestellt, für die einerseits die zur Bestimmung des reduzierten Wirkungsquantums erforderlichen²⁾ Daten (θ_0 , φ_0 , M) vorliegen, andererseits

1) Vgl. S. 190, Fußnote 4.

2) Für die universellen molekularen Konstanten sind die folgenden Werte benutzt: $h = 6,52 \cdot 10^{-27}$ erg.sec (E. Wagner, Ann. d. Phys. 57. S. 467. 1918); $k = 1,372 \cdot 10^{-16}$ erg/grad (L. Flamm, Physik. Zeitschr. 18. S. 520 und 521. 1917); $N = 6,062 \cdot 10^{23}$ (R. A. Millikan, Physik. Zeitschr. 14. S. 810. 1913).

Tabelle Ia.
Reduzierte Wirkungsquanten und Quasivarianten.^{1a)}

	ϑ_0 gr. K.	q_0 $\frac{\text{cem}}{\text{Mol}}$	H_0 Atmo sphären	M	w	$\frac{1}{w}$	$q_{\text{gef.}}$	$q_{\text{ber.}}$	$f_{\text{gef.}}$	$f_{\text{ber.}}$	$z_{\text{gef.}}$	$z_{\text{ber.}}$
1. He	5,20 ¹⁾	61,4 ²⁾	2,26 ²⁾	3,99	2,04	0,490	3,0—4,5	4,22	0,255 ⁴⁾	0,255	3,10	3,10
2. H ₂	33,18 ³⁾	65,0 ⁶⁾	12,80 ⁷⁾	2,016	1,12	0,892	4,22	4,22	0,426 ⁸⁾	0,312	3,11	3,11
3. CH ₄	190,15 ⁹⁾	98,8 ¹⁰⁾	45,60 ¹¹⁾	16,03	0,144	6,94	—	—	—	—	3,465	3,554
4. N ₂	125,96 ¹²⁾	90,1 ¹³⁾	33,49 ¹⁴⁾	28,02	0,138	7,25	5,65 (5,44)	5,37	0,793 ¹⁵⁾	0,840	3,42	3,56
5. CO	134,3 ¹⁶⁾	90,0 ¹⁷⁾	34,60 ¹⁸⁾	28,00	0,133	7,52	5,39	5,42	0,813 ²²⁾	—	3,538	3,569
6. O ₂	154,25 ¹⁹⁾	74,4 ²⁰⁾	49,71 ²¹⁾	32,00	0,124	8,06	5,53	5,51	0,744 ²³⁾	0,869	3,42	3,58
7. A	150,56 ²³⁾	75,1 ²⁴⁾	48,0 ²⁵⁾	39,88	0,112	8,92	5,57—5,95	6,03	1,060 ²⁵⁾	0,906	3,41	3,66
8. C ₂ H ₄	283,1	133 ²⁶⁾	51,0	28,03	0,0805	12,4	6,34	6,13	—	—	3,555	3,669
9. C ₃ H ₆	305,05 ²⁷⁾	145 ²⁸⁾	48,4 ²⁹⁾	30,05	0,0728	13,7	6,00	—	0,828 ²⁹⁾	0,921	3,401	3,678
10. N ₂ O	311,8	97,0	77,5	44,02	0,0681	14,7	—	—	0,858 ²⁹⁾	0,925	3,486	3,684
11. CO ₂	304,1	98,1	73,00	44,00	0,0645	15,5	6,64	6,25	—	—	—	—
12. CH ₂ Cl	416,0	136	—	50,48	0,0491	20,4	—	—	—	—	—	—
13. SO ₂	430,15 ³⁰⁾	123 ³¹⁾	77,95 ³²⁾	61,07	0,0444	22,5	—	—	1,053 ³²⁾	0,950	3,676	3,721
14. Xe	289,6 ³³⁾	113 ³⁴⁾	58,2 ³⁵⁾	130,2	0,0390	25,6	5,40	6,66	0,766 ³²⁾	0,957	3,605	3,731
15. Methylformiat	487,0	172	59,25	60,03	0,0385	26,0	6,91	6,67	0,997 ³³⁾	0,958	3,921	3,732
16. Methylacetat	506,7	228	46,33	74,05	0,0311	32,2	6,93	6,79	1,049 ³³⁾	0,967	3,943	3,747
17. Äthylformiat	508,3	229	46,76	74,05	0,0310	32,3	6,85	6,79	1,021 ³³⁾	0,967	3,895	3,747
18. Äthyläther	466,8	282	35,61	74,08	0,0301	33,2	6,94	6,81	0,960 ³³⁾	0,965	3,814	3,749
19. i-Pentan	460,8	308	32,92	72,10	0,0298	33,6	—	—	0,892 ³⁴⁾	0,969	3,734	3,749
20. n-Pentan	470,2	310	33,04	72,10	0,0294	34,0	—	—	0,931 ³⁵⁾	0,969	3,762	3,750
21. Benzol	561,5	256	47,89	78,05	0,0275	36,3	6,56	6,85	0,909 ³⁵⁾	0,972	3,755	3,754

1a) Vgl. S. 180, Fußnote 5.

Literaturnachweise zu Tabelle Ia.

- 1) H. Kamerlingh Onnes, Kon. Akad. van Wetensch. te Amsterd.; Verslag van de Gewone Vergaderingen de Wissenschaften Afdeling (Akad. Amst.) 24. S. 382. 1915. 2) H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. 19. S. 1197. 1911.
 3) H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. 20. S. 797. 1911. 4) H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. 19. S. 1197. 1911.
 5) H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. 26. S. 124. 1917. 6) H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. 26. S. 129. 1917.
 7) H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. 26. S. 124. 1917. 8) H. Kamerlingh Onnes u. C. A. Crommelin, Akad. Amst. 26. S. 129. 1917; die Werte von γ für H_2 , N_2 , O_2 , A , Xe sind aus dem direkt bestimmten, unreduzierten Koeffizienten b'' der geraden Mittellinie: $\frac{1}{2}(d_{fl} + d_D) = a'' - b'' t_C$ (d_{fl} , d_D , d_K Flüssigkeits-, Dampf- und kritische Dichte, a'' und b'' Konstanten, t_C Celsius-temperatur) nach der Formel: $\gamma = \frac{b''}{dk} \frac{g_0}{g_0}$ berechnet (vgl. E. Mathias u. H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. 19. S. 1056. 1911). E. Mathias, C. A. Crommelin u. H. Kamerlingh Onnes geben in einer neuen Arbeit (Compt. rend. 172. S. 262. 1921) bei H_2 ein wenig abgeänderte Werte für a'' und b'' , aus denen sich $\gamma_{\text{gef.}} = 0,420$ statt wie oben 0,426 berechnen würde. 9) E. Cardoso, Atti R. Accademia dei Lincei [5] 24 I. S. 1057. 1915.
 10) E. Cardoso, ebenda S. 1134. 11) E. Cardoso, ebenda S. 1057. 12) H. Kamerlingh Onnes, C. Dorsman u. G. Holst, Akad. Amst. 23. S. 985. 1915. 13) a. a. O. S. 991. 14) a. a. O. S. 985. 15) E. Mathias, H. Kamerlingh Onnes u. C. A. Crommelin, Akad. Amst. 23. S. 989. 1914. 16) E. Cardoso, Atti R. Acc. dei Lincei [5] 24 I. S. 1057. 1915. 17) a. a. O. S. 1134. 18) a. a. O. S. 1057. 19) H. Kamerlingh Onnes, C. Dorsman u. G. Holst, a. a. O. S. 985. 20) H. Kamerlingh Onnes u. E. Mathias, Akad. Amst. 19. S. 1056. 1911. 21) H. Kamerlingh Onnes, C. Dorsman u. G. Holst, a. a. O. S. 985. 22) E. Mathias u. H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. 19. S. 1056. 1911.
 23) C. A. Crommelin, Akad. Amst. 18. S. 935. 1910. 24) H. Kamerlingh Onnes u. B. Beckman, Akad. Amst. 21. S. 893. 1912. 25) C. A. Crommelin, a. a. O. 26) E. Mathias, Kamerlingh Onnes u. C. A. Crommelin, Akad. Amst. 21. S. 893. 1912. 27) L. Cailliet u. E. Mathias, Compt. rend. 102. S. 1207. 1886. 28) E. Mathias, Journ. de Physique (4) 4. S. 80. 1905. 29) J. P. Kuenen u. W. G. Robson, Philosophical Magazine (6) 3. S. 628. 1902.
 30) E. Cardoso, Archives des Sciences physiques et naturelles (4) 32. S. 249. 1911. 31) H. S. Patterson, R. S. Cripps u. R. Whytlaw-Gray, Proc. Roy. Soc. London 86 A. S. 583. 1912. 32) H. S. Patterson, R. S. Cripps u. R. Whytlaw-Gray, a. a. O. 33) S. Young u. G. L. Thomas, Journal of the Chemical Soc. 63. S. 1255. 1893. 34) S. Young, Philosophical Magazine (5) 50. S. 295. 1900. 35) E. H. Amagat, Compt. rend. 156. S. 273. 1913.

Tabelle Ib.
Reduzierte Wirkungsquanten und Quas invarianten.

	θ_0 gr K.	q_0 ecm Mol	H_0 Atmo- sphären	M	n	$\frac{1}{n}$	$q_{\text{gef.}}$	$q_{\text{lat.}}$	$T_{\text{gef.}}$	$T_{\text{ver.}}$	$z_{\text{gef.}}$	$z_{\text{ver.}}$
22. Äthylidenchlorid	523,0	236	50,0	98,95	0,0261	38,3	—	—	—	—	3,636	3,756
23. Äthylacetat	523,1	286	38,00	88,06	0,0260	38,5	7,51	6,88	1,061 ¹⁾	0,974	3,885	3,757
24. Methylpropionat	530,4	282	39,5	88,06	0,0259	38,6	7,21	6,89	1,055 ¹⁾	0,974	3,908	3,757
25. Propylformiat	537,85	285	40,08	88,06	0,0256	39,1	7,00	6,89	1,025 ¹⁾	0,974	3,869	3,757
26. Äthylenchlorid	561,4	236	53,0	98,95	0,0252	39,7	—	—	—	—	3,682	3,758
27. Hexamethylen	553	307	39,82	84,10	0,0252	39,7	—	—	0,882 ²⁾	0,975	3,798	3,758
28. Di- <i>i</i> -Propyl	500,35	357	30,74	86,11	0,0248	40,3	—	—	0,884 ³⁾	0,975	3,741	3,759
29. <i>n</i> -Hexan	507,8	367	29,62	86,11	0,0244	41,0	—	—	0,967 ³⁾	0,976	3,830	3,760
30. Fluorbenzol	559,55	271	44,62	96,04	0,0244	41,0	6,90	6,90	0,918 ³⁾	0,976	3,797	3,760
31. Methylisobutyrat	540,55	339	33,87	102,08	0,0223	44,8	7,26	6,95	1,045 ¹⁾	0,979	3,865	3,764
32. Äthylpropionat	545,9	344	33,18	102,08	0,0221	45,2	7,12	6,95	1,090 ¹⁾	0,979	3,922	3,764
33. Propylacetat	549,2	345	33,19	102,08	0,0221	45,2	7,42	6,95	1,088 ¹⁾	0,979	3,934	3,764
34. Methylbutyrat	554,3	340	34,28	102,08	0,0221	45,2	7,49	6,95	1,074 ¹⁾	0,979	3,903	3,764
35. <i>n</i> -Heptan	539,85	428	26,88	100,13	0,0209	47,8	—	—	1,014 ³⁾	0,980	3,854 ⁴⁾	3,766
36. Chlorbenzol	632,2	308	44,64	112,50	0,0204	49,0	6,80	6,98	0,958 ¹⁾	0,981	3,776	3,767
37. Tetrachlorkohlenstoff	556,16	276	44,98	158,84	0,0193	51,8	6,47	7,01	0,918 ³⁾	0,982	3,677	3,770
38. Di- <i>i</i> -Butyl	549,8	482	24,55	114,14	0,0187	53,5	—	—	1,036 ³⁾	0,983	3,810	3,771
39. <i>n</i> -Oktan	569,2	491	24,65	114,14	0,0182	54,9	—	—	1,075 ³⁾	0,984	3,864	3,772
40. Brombenzol	670,0	323	41,64	156,96	0,0164	61,0	—	—	0,965 ³⁾	0,986	3,813	3,776
41. Jodbenzol	721	351 ⁵⁾	44,64	203,96	0,0135	74,1	6,94	7,11	0,962 ³⁾	0,990	3,778	3,781
42. Zinntetrachlorid	591,7	352	36,95	260,84	0,0131	76,3	—	—	0,995 ³⁾	0,990	3,755	3,782

1) S. Young u. G. L. Thomas, Journal of the Chemical Soc. 63, S. 1255, 1893.

2) E. Mathias, Journal de Physique (4) 4, S. 80, 1903.

3) E. H. Amagat, Compt. rend. 156, S. 273, 1913.

4) In Landolt-Börnsteins Physikalisch Chemischen Tabellen (4. Aufl. 1912) S. 443 ist aus den dort und hier angegebenen kritischen Daten von Young irrtümlich $\alpha = 3,945$ ermittelt. J. P. Kuenen (Die Zustandsgleichung; Braunschweig 1907, S. 61) gibt als experimentellen Wert für Heptan $z = 3,86$.

5) S. Young, Dublin Proceedings 12, S. 426, 1910.

thermodynamische Funktionen ihrem Zahlenwerte nach bekannt sind¹⁾, die eine Prüfung des Quantentheorems der übereinstimmenden Zustände gestatten. Die M sind gemäß der Internationalen Atomgewichtstabelle für 1911 berechnet.²⁾ Die Werte für ρ_0 , q_0 sind, soweit nichts anderes bemerkt, der 4. Aufl. (Berlin 1912) von Landolt-Börnsteins Physikalisch-chemischen Tabellen, S. 439 ff. entnommen. Weggelassen sind alle Substanzen, bei denen Assoziation die Anwendung des Theorems von vornherein ausschließt. Das normale Molekulargewicht ist entweder durch den nahe bei 2,12 liegenden³⁾ Wert des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie oder, soweit dieser nicht bestimmt ist, durch den normalen, nicht weit von 3,7 liegenden⁴⁾ Wert des kritischen Koeffizienten gewährleistet. Der Temperaturkoeffizient der Oberflächenenergie ist normal für⁵⁾: Methylformiat, Methylacetat, Äthyläther, Äthylformiat, Benzol, Äthylacetat, Methylpropionat, Propylformiat, n-Hexan, Methylisobutyryl, Äthylpropionat, Propylacetat, Methylbutyrat, Chlorbenzol, Tetrachlorkohlenstoff, n-Oktan sowie für N_2O ⁶⁾, CO_2 ⁷⁾, SO_2 ⁸⁾. Der kritische Koeffizient ist normal⁹⁾ für: Methylchlorid, i-Pentan, n-Pentan, Äthylidenchlorid, Äthylenchlorid, Hexamethylen, Di i-Propyl, Fluorbenzol, n-Heptan¹⁰⁾, Di i-Butyl,

1) Es sind dabei auch die unten (S. 203) erwähnten thermodynamischen Funktionen, wie der Temperaturkoeffizient der inneren Reibung nach Reinganum, berücksichtigt, die in dieser Mitteilung noch nicht eingehend behandelt werden.

2) Vgl. Landolt-Börnstein, a. a. O. S. 1.

3) Vgl. W. Nernst, Theoretische Chemie (7. Aufl.) S. 296.

4) Vgl. J. P. Kuenen, a. a. O. S. 61.

5) Vgl. Landolt-Börnstein, a. a. O. S. 117 ff.

6) L. Grumnach, Physik. Zeitschr. 5 S. 679. 1904.

7) J. P. Kuenen, Die Eigenschaften der Gase (Band III des Handbuchs der allgemeinen Chemie, Leipzig 1919) S. 426.

8) L. Grumnach, Physik. Zeitschr. 1. S. 615. 1899/1900.

9) Die in Tab. I zur Berechnung der α angegebenen Werte von H_0 entstammen, soweit in dieser nichts anderes bemerkt ist, ebenfalls den Landolt-Börnsteinschen Tabellen S. 439 ff.

10) Landolt-Börnstein gibt, wohl infolge eines Rechenfehlers, für den kritischen Koeffizienten des n-Heptans 3,945, während die von ihm angeführten Daten von S. Young 3,854 ergeben. Auch J. P. Kuenen (Zustandsgleichung 1907. S. 61) berechnet $\alpha = 3,86$.

Brombenzol, Jodbenzol, Zinntetrachlorid sowie für Xe.¹⁾ Für die tiefsiedenden Gase He, H₂, CH₄, N₂, CO, O₂, A, C₂H₄, C₂H₆ liegen abnorm niedrige Werte von α vor, die, soweit in der Tab. I bei ϑ_0 , φ_0 , Π_0 nichts Besonderes bemerkt ist, wieder aus Landolt-Börnsteins Physikalisch-chemischen Tabellen S. 439 ff. entnommen sind. Gerade um die Erklärung dieser Abweichungen durch das Quantentheorem handelt es sich hier. Die Assoziation müßte im Gegensatz dazu abnorm hohe Werte von α zur Folge haben.²⁾ Es könnte nun zwar der Einfluß der Assoziation durch den tiefen Siedepunkt bzw. das hohe reduzierte Wirkungsquantum überkompensiert werden. Aber die Möglichkeit, den Gang der verschiedenen thermodynamischen Funktionen als Funktionen des reduzierten Wirkungsquantums darzustellen, spricht jedenfalls gegen einen die hier in Frage stehenden Gesetzmäßigkeiten störenden Grad von Assoziation.

Berechnung von Dampfdruckgleichungen und von Siedepunkten.

Die Sättigungsgleichungen ergeben sich aus der reduzierten Zustandsgleichung (21) durch Kombination mit der reduzierten Gleichung des *Maxwellschen Kriteriums*³⁾ für die Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf, den Sättigungszustand. Das Maxwellsche Kriterium liefert

$$(26) \quad \int_{\varphi_{\text{Fl.}}}^{\varphi_{\text{D.}}} \Pi d\varphi = \Pi_{\text{KoeX.}} (\varphi_{\text{D.}} - \varphi_{\text{Fl.}}),$$

wobei $\Pi_{\text{KoeX.}} = \frac{p_{\text{KoeX.}}}{\Pi_0}$ der reduzierte Dampfdruck, $\varphi_{\text{D.}}$ und $\varphi_{\text{Fl.}}$ die reduzierten Molekularvolumina von Dampf und Flüssigkeit sind. Nach Gleichung (24) besitzt die kritische Isotherme im Π - φ -Diagramm stets wie in dem bekannten speziellen, der Gleichung von van der Waals entsprechenden Diagramm im kritischen Punkte einen Wendepunkt. Die Bedeutung der kritischen Temperatur als Grenze des Existenzgebietes von Zweiphasensystemen und Einphasensystemen wird sich in diesem

1) H. S. Patterson, R. S. Cripps und R. Whytlaw-Gray, *Proceedings of the Royal Society (London)* 86 A. S. 583. 1912.

2) Vgl. J. P. Kuenen, *Zustandsgleichung* S. 61. 1907.

3) Vgl. z. B. Kamerlingh Onnes und Keesom: a. a. O. S. 668.

Diagramm so ausdrücken, daß stets vom kritischen Punkte eine Kurve, die sogenannte Sättigungskurve, ausgeht, die jede Isotherme niedrigerer Temperatur, z. B. der reduzierten Temperatur ϑ_s , in zwei verschiedenen, dem gleichen Π entsprechenden Punkten schneidet (vgl. Fig. 1).

Die auf der Sättigungskurve liegenden zusammengehörigen Zustandsgrößen $\Pi_{\text{Koex.}}$, φ_D , $\varphi_{\text{Fl.}}$ werden erhalten, indem man Gleichung (21) bezüglich φ auflöst, wobei man im Sättigungsgebiete eine mehrdeutige Funktion erhält, deren größter Wert φ_D und deren kleinster Wert $\varphi_{\text{Fl.}}$ darstellt. Diese

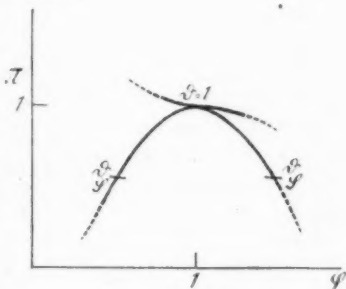


Fig. 1.

beiden Ausdrücke substituiert man in (26). Indem man gleichzeitig im Integranden auf der linken Seite dieser Gleichung das veränderliche Π nach (19) ausdrückt, erhält man:

$$(27) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi_D(\Pi_{\text{Koex.}}, \vartheta, w) \\ - x(w) \int \left(\frac{\partial f(\varphi, \vartheta, w)}{\partial \varphi} \right)_{\vartheta} d\varphi = \Pi_{\text{Koex.}} \cdot [\varphi_D(\Pi_{\text{Koex.}}, \vartheta, w) \\ \varphi_{\text{Fl.}}(\Pi_{\text{Koex.}}, \vartheta, w) \\ - \varphi_{\text{Fl.}}(\Pi_{\text{Koex.}}, \vartheta, w)] \end{array} \right.$$

Sofern f eine wenn auch im einzelnen nicht bekannte, so doch bestimmte Funktion von φ , ϑ , w ist, kann man sich das Integral in (27) ausgeführt denken und hat dann nach Einsetzen der Grenzen eine Gleichung der Form

$$(28) \quad \Phi(\vartheta, \Pi_{\text{Koex.}}, w) = 0,$$

d. h. eine Dampfdruckgleichung mit w als Parameter. Da, für $w = 0$, f unabhängig von w wird, so hat man für $w = 0$ eine Dampfdruckgleichung der Form

$$(29) \quad \Phi(\vartheta, \Pi_{\text{Koex.}}) = 0.$$

Zwischen dem reduzierten Dampfdruck $\Pi_{\text{Koex.}}$ und der zugehörigen reduzierten Temperatur besteht nach van der Waals¹⁾ die Beziehung

1) Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes (2. Aufl. I. Teil, Leipzig 1899) S. 158.

$$(30) \quad \log H_{\text{KoeX.}} = q \left(1 - \frac{1}{\theta} \right).$$

q sollte nach dem klassischen Theorem der übereinstimmenden Zustände eine universelle Konstante, eine Invariante sein, was indes nicht der Fall ist, wenn man die tiefsiedenden Substanzen mit in Betracht zieht.¹⁾ Für die einzelne Substanz als solche ist q für einen größeren Bereich von θ zwar nicht völlig konstant²⁾; aber der fast geradlinige Verlauf der Kurve, die $-\log H_{\text{KoeX.}}$ als Funktion von $1/\theta - 1$ darstellt³⁾, zeigt doch, daß man wenigstens mit guter Annäherung q als eine bestimmte individuelle Konstante ansehen darf. Man hat denn auch vielfach solche q -Werte als Mittelwerte von Dampfdruckbeobachtungen über ein endliches Temperaturintervall hin bestimmt. In der Tab. I, Kolumne 7, sind die beobachteten q -Werte, bezogen auf natürliche Logarithmen in Gleichung (30), gemäß der neuesten Zusammenstellung von J. P. Kuenen⁴⁾, nach abnehmenden Werten von w geordnet, soweit die zur Berechnung von w erforderlichen Daten für sie vorliegen und soweit sie nicht assoziiert sind.

In Fig. 2 sind die Werte von q in Funktion von $1/w$ aufgetragen. Man sieht deutlich in der Figur wie auch in der Tabelle den Anstieg mit abnehmendem w und die Annäherung an einen konstanten Grenzwert für kleine w .⁵⁾ Wir können also setzen $q = \chi(w)$, wodurch (30) in die Form

$$(31) \quad \log H_{\text{KoeX.}} = \chi(w) \left(1 - \frac{1}{\theta} \right)$$

mit der Nebenbedingung, für $w = 0$: $\log H_{\text{KoeX.}} = \text{const.} \left(1 - \frac{1}{\theta} \right)$ übergeht. Die Dampfdruckformel hat nunmehr die vom Quantentheorem geforderte Form der Gleichung (28) bzw. (29).

Sofern die Art des Anstieges von q mit $1/w$ an die bekannten Quantenkurven erinnert, die nach A. Einstein⁶⁾

1) Vgl. W. Nernst, Theoretische Chemie (7. Aufl.). S. 236.

2) Vgl. H. Happel, Ann. d. Phys. 13. S. 343. 1904.

3) W. Nernst, a. a. O. S. 235.

4) J. P. Kuenen, Die Eigenschaften der Gase. S. 401. 1919.

5) Funktionen von derartigem Verlauf mögen als Quasilinearitäten bezeichnet werden.

6) Ann. d. Phys. 22. S. 184. 1907.

Schwankungen um die Kurve für die niedrigsiedenden Substanzen nicht größer sind als für die hochsiedenden, so daß wir berechtigt sind, sie längs der ganzen Kurve dem genannten Umstand zuzuschreiben. Berechnet man für die Kurve die Größe des Fehlers der Darstellung der Beobachtungen nach der Formel für den mittleren Beobachtungsfehler

$$(32a) \quad i = \sqrt{\frac{\sum \Delta_0^2}{n - m''}}$$

(Δ_0 Differenz des berechneten und beobachteten Wertes, n Anzahl der Beobachtungen, m'' Zahl der Konstanten; in unserem Falle 3), so hat man als mittleren Beobachtungsfehler für q : $i(q) = 0,423$. Diese Zahl stellt also das Maß für die klassisch zu begründende Abweichung von der mechanischen Ähnlichkeit dar. Die quantentheoretische Abweichung vom Ähnlichkeitsprinzip wird zahlenmäßig durch die Differenz der experimentell gefundenen q -Werte für die Substanz mit größtem und kleinstem w dargestellt und beträgt $J(q) = 3,19$. Der Quotient $\frac{i(q)}{J(q)} = 0,13$ gibt den Bruchteil der beobachteten Gesamtabweichung vom Normalwert der q an, der nach der Darstellung durch die Kurve noch verbleibt. Es werden also 87% der Abweichung durch die Quantentheorie weggeschafft; der verbleibende Rest entspricht der klassischen Abweichung von der mechanischen Ähnlichkeit.¹⁾ Diese statistische Betrachtungsweise ist dem Theorem der übereinstimmenden Zustände angemessen, da dieses sich nur auf eine fingierte mittlere Substanz bezieht, um deren Eigenschaften die der einzelnen reellen Substanzen je nach ihrer besonderen Konstitution unregelmäßig ein wenig hin und her schwanken.

Unser Quantentheorem bewährt sich also hier in einem

1) Diese Abweichung hat keineswegs die Rolle des klassischen Theorems der übereinstimmenden Zustände als Grundlage für die Zustandsgleichung des fluiden Aggregatzustandes bei hochsiedenden Substanzen zu erschüttern vermocht (vgl. Kamerlingh Onnes u. Keesom, a. a. O.). Sie wird daher ebensowenig gegen das Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände als Grundlage für die gesamte Thermodynamik des fluiden Aggregatzustandes von Substanzen mit beliebigen Siedetemperaturen (beliebigen reduzierten Wirkungsquanten) herangezogen werden können.

Falle, in dem nach W. Nernst¹⁾ die *prinzipielle Unhaltbarkeit* des *klassischen Theorems* der übereinstimmenden Zustände bei der graphischen Darstellung von $-\log \Pi_{\text{Kocx.}}$ als annähernd lineare Funktion von $\left(\frac{1}{\vartheta} - 1\right)$ in der Veränderlichkeit des Neigungswinkels der Geraden von Substanz zu Substanz besonders deutlich hervortritt. Es wird zugleich die von Nernst (a. a. O.) hervorgehobene Abhängigkeit des Neigungswinkels vom Molekulargewicht und der Anzahl Atome im Molekül verständlich, da in den Nenner von w das Molekulargewicht bzw. die Masse des einzelnen Moleküls und das mit dem Molekülvolumen bzw. der Atomzahl im allgemeinen ansteigende kritische Volumen eingeht.

Setzt man für q die oben (Gleichung 32) angegebene spezielle Funktion, so wird (31) in der Gestalt:

$$(33) \quad \log \Pi_{\text{Kocx.}} = \left(4,22 + 3,16 \cdot \frac{12,8 \cdot w}{e^{12,8 \cdot w} - 1}\right) \left(1 - \frac{1}{\vartheta}\right)$$

eine universelle, explizite, reduzierte Dampfdruckformel, die wir *benutzen* können, um absolute *Siedepunkte* bei Atmosphärendruck zu *berechnen*.

Tab. II, Kolumne 1, enthält für die 42 Substanzen der Tab. I die experimentell gefundenen Werte der Siedepunkte bei Atmosphärendruck²⁾ in Kelvingraden $T_{s, \text{gef.}}$, die, soweit nichts Besonderes bemerkt, aus der vierten Auflage von Landolt-Börnsteins Physikalisch-Chemischen Tabellen entnommen sind. Der Wert für CO_2 fehlt, da CO_2 -Dampf bei 760 mm Druck nicht mit flüssiger, sondern mit fester Kohlensäure im Gleichgewicht ist. Der Siedepunkt von Xe ist als zu unsicher hier nicht aufgenommen worden. Kolumne 2 gibt unter $T_{s, \text{ber. } q}$ die nach (33) quantentheoretisch berechneten Siedepunkte für Atmosphärendruck, wo also $\Pi_{\text{Kocx.}} = \frac{1}{H_0}$ gesetzt ist.³⁾ Zum Vergleich sind in Kolumne 3 der Tabelle die Werte $T_{s, \text{ber. } k}$ eingetragen, wie sie sich bei Anwendung des

1) W. Nernst, Theoretische Chemie (7. Aufl. 1913). S. 235.

2) Der Index s charakterisiert bei allen Größen, zu denen er gesetzt ist, den Siedepunkt bei Atmosphärendruck.

3) Der Wert für CH_3Cl ist weggelassen, weil für diese Substanz keine gleichzeitigen Bestimmungen der drei kritischen Daten vorliegen.

Tabelle
Siedepunkte und

	$T_{s \text{ gef.}}$	$T_{s \text{ ber. q}}$	$T_{s \text{ ber. k}}$	$T_{s \text{ gef.}}$ $-T_{s \text{ ber. q}}$	$T_{s \text{ gef.}}$ $-T_{s \text{ ber. k}}$	$r_{\text{Fl. s gef.}}$	$r_{\text{Fl. s ber. q}}$	$r_{\text{Fl. s ber. k}}$
1. He.	4,22 ^{9 1)}	4,36 ⁰	4,65 ⁰	-0,14	-0,43	32,7 ^{ccm} Mol ²⁾	33,7 ^{ccm} Mol	3
2. H ₂	20,39 ^{0 4)}	20,68 ⁰	24,02 ⁰	-0,29	-3,63	28,5 ^{ccm} Mol ²⁾	29,7 ^{ccm} Mol	2
3. CH ₄	110, - ^{0 7)}	110,6 ⁰	121,4 ⁰	-0,6	-11,4	38,68 ^{ccm} Mol ²⁾	36,99 ^{ccm} Mol	2
4. N ₂	77,33 ^{0 12)}	76,16 ⁰	82,73 ⁰	+1,17	-5,40	34,73 ^{ccm} Mol ²⁾	33,82 ^{ccm} Mol	3
5. CO.	81,85 ^{0 12)}	81,21 ⁰	87,95 ⁰	+0,64	-6,10	35,11 ^{ccm} Mol ²⁾	33,96 ^{ccm} Mol	3
6. O ₂	90,1 ^{0 14)}	90,26 ⁰	97,75 ⁰	-0,16	-7,65	27,90 ^{ccm} Mol ²⁾	27,45 ^{ccm} Mol	2
7. A.	87,16 ^{0 16)}	89,29 ⁰	95,71 ⁰	-2,13	-8,55	28,43 ^{ccm} Mol ²⁾	27,74 ^{ccm} Mol	2
8. C ₂ H ₄	170,4 ^{0 18)}	171,3 ⁰	178,0 ⁰	-0,9	-8,6	49,09 ^{ccm} Mol ²⁾	48,98 ^{ccm} Mol	4
9. C ₂ H ₆	180, - ^{0 20)}	186,8 ⁰	193,8 ⁰	-6,8	-13,8	—	—	—
10. N ₂ O.	183,2 ^{0 21)}	183,2 ⁰	190,2 ⁰	0,0	-7,0	35,91 ^{ccm} Mol ²⁾	35,15 ^{ccm} Mol	3
11. CO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—
12. CH ₃ Cl.	—	—	—	—	—	—	—	—
13. SO ₂	262,9 ^{0 23)}	258,6 ⁰	262,3 ⁰	+4,3	+0,6	43,83 ^{ccm} Mol ²⁾	44,60 ^{ccm} Mol	4
14. Xe.	—	—	—	—	—	—	—	—
15. Methylformiat	304,8 ^{0 21)}	302,1 ⁰	303,8 ⁰	+2,7	+1,0	62,78 ^{ccm} Mol ²⁾	63,06 ^{ccm} Mol	6
16. Methylacetat	330,1 ^{0 27)}	323,7 ⁰	323,0 ⁰	+6,4	+7,1	84,06 ^{ccm} Mol ²⁾	84,49 ^{ccm} Mol	8
17. Äthylformiat	327,4 ⁰	324,6 ⁰	323,8 ⁰	+2,8	+3,6	84,48 ^{ccm} Mol ²⁾	84,84 ^{ccm} Mol	8
18. Äthyläther	307,6 ⁰	306,2 ⁰	304,9 ⁰	+1,4	+2,7	106,4 ^{ccm} Mol ²⁾	105,8 ^{ccm} Mol	10
19. i-Pentan	301,0 ^{0 21)}	305,0 ⁰	303,2 ⁰	-4,0	-2,2	118,0 ^{ccm} Mol ²⁾	115,3 ^{ccm} Mol	11
20. n-Pentan	309,3 ^{0 23)}	310,8 ⁰	309,3 ⁰	-1,5	0,0	118,2 ^{ccm} Mol ²⁾	116,7 ^{ccm} Mol	11
21. Benzol	353,2 ⁰	358,8 ⁰	357,0 ⁰	-5,6	-3,8	95,85 ^{ccm} Mol ²⁾	94,75 ^{ccm} Mol	9
22. Äthyliden- chlorid	332,9 ^{0 24)}	333,4 ⁰	331,2 ⁰	-0,5	+1,7	89,22 ^{ccm} Mol ²⁾	87,21 ^{ccm} Mol	8
23. Äthylacetat	350,2 ⁰	342,1 ⁰	339,6 ⁰	+8,1	+10,6	106,5 ^{ccm} Mol ²⁾	107,0 ^{ccm} Mol	10
24. Methylpro- pionat	352,9 ^{0 27)}	345,9 ⁰	343,1 ⁰	+7,0	+9,8	105,2 ^{ccm} Mol ²⁾	105,3 ^{ccm} Mol	10
25. Propylformiat	354,0 ^{0 29)}	350,3 ⁰	347,3 ⁰	+3,7	+6,7	105,7 ^{ccm} Mol ²⁾	106,4 ^{ccm} Mol	10
26. Äthylenchlorid	356,5 ^{0 41)}	356,4 ⁰	353,8 ⁰	+0,1	+2,7	85,50 ^{ccm} Mol ²⁾	87,01 ^{ccm} Mol	8
27. Hexamethylen	353,9 ^{0 43)}	360,5 ⁰	357,4 ⁰	-6,6	-3,5	116,9 ^{ccm} Mol ²⁾	114,6 ^{ccm} Mol	11
28. Di-i-Propyl	331,1 ^{0 44)}	334,4 ⁰	331,4 ⁰	-3,3	-0,3	137,5 ^{ccm} Mol ²⁾	134,9 ^{ccm} Mol	13
29. n-Hexan	342,0 ^{0 45)}	340,7 ⁰	337,5 ⁰	+1,3	+4,5	140,3 ^{ccm} Mol ²⁾	138,9 ^{ccm} Mol	14
30. Fluorbenzol	358,1 ^{0 47)}	360,9 ⁰	357,8 ⁰	-2,8	+0,3	101,8 ^{ccm} Mol ²⁾	100,6 ^{ccm} Mol	10
31. Methyliso- butyrat	365,3 ^{0 49)}	361,7 ⁰	354,7 ⁰	+3,6	+10,6	127,0 ^{ccm} Mol ²⁾	128,1 ^{ccm} Mol	12
32. Äthylpropionat	371,3 ^{0 51)}	363,0 ⁰	358,5 ⁰	+8,3	+12,4	127,8 ^{ccm} Mol ²⁾	129,5 ^{ccm} Mol	13
33. n-Propylacetat	373,8 ^{0 53)}	365,1 ⁰	361,1 ⁰	+8,7	+12,7	128,5 ^{ccm} Mol ²⁾	129,9 ^{ccm} Mol	13
34. Methylbutyrat	375,3 ^{0 55)}	367,4 ⁰	363,2 ⁰	+7,9	+12,1	127,2 ^{ccm} Mol ²⁾	127,8 ^{ccm} Mol	12
35. n-Heptan	371,4 ^{0 57)}	366,7 ⁰	362,1 ⁰	+4,7	+9,3	163,1 ^{ccm} Mol ²⁾	163,8 ^{ccm} Mol	16
36. Chlorbenzol	405,0 ⁰	409,8 ⁰	401,2 ⁰	-4,3	+0,8	114,6 ^{ccm} Mol ²⁾	114,4 ^{ccm} Mol	11
37. Tetrachlor- kohlenstoff	349,8 ⁰	360,5 ⁰	355,3 ⁰	-10,7	-5,5	103,9 ^{ccm} Mol ²⁾	102,6 ^{ccm} Mol	10
38. Di-i-Butyl	382,0 ^{0 61)}	377,6 ⁰	372,0 ⁰	+4,6	+10,2	185,6 ^{ccm} Mol ²⁾	184,3 ^{ccm} Mol	18
39. n-Oktan	398,5 ^{0 63)}	390,9 ⁰	385,0 ⁰	+7,6	+13,5	187,0 ^{ccm} Mol ²⁾	188,6 ^{ccm} Mol	18
40. Brombenzol	429,7 ^{0 65)}	435,5 ⁰	428,4 ⁰	-5,8	+1,3	120,5 ^{ccm} Mol ²⁾	120,1 ^{ccm} Mol	12
41. Jodbenzol	461,5 ⁰	469,9 ⁰	461,0 ⁰	-8,4	+0,5	130,2 ^{ccm} Mol ²⁾	130,5 ^{ccm} Mol	13
42. Zinntetrachlorid	387,1 ^{0 67)}	392,6 ⁰	385,1 ⁰	-5,5	+2,0	131,7 ^{ccm} Mol ²⁾	132,0 ^{ccm} Mol	13

Literaturnachweisungen

II a.

Siedevolumina.

	$v_{Fl. s. ber. k}$	$v_{Fl. s. gef.}$ $-v_{Fl. s. ber. q}$	$v_{Fl. s. gef.}$ $-v_{Fl. s. ber. k}$	$v_{D. s. gef.}$	$v_{D. s. ber. q}$	$v_{D. s. ber. k}$	$v_{D. s. gef.}$ $-v_{D. s. ber. q}$	$v_{D. s. gef.}$ $-v_{D. s. ber. k}$
cem Mol	30,6 Mol	-1,0	+2,1	261 Mol	235 Mol	328 Mol	+ 26	- 67
"	26,2 "	-1,2	+2,3	1 530 "	1 507 "	2 093 "	+ 23	- 563
"	37,07 "	+1,64	+1,56	—	—	—	—	—
"	34,28 "	+0,91	+0,45	6 030 "	6 335 "	7 307 "	- 305	-1277
"	34,19 "	+1,15	+0,92	—	—	—	—	—
"	27,81 "	+0,45	+0,09	8 000 "	7 619 "	8 690 "	+ 381	- 690
"	28,12 "	+0,69	+0,31	—	—	—	—	—
"	49,67 "	+0,11	-0,58	—	—	—	—	—
"	—	—	—	—	—	—	—	—
"	35,63 "	+0,76	+0,28	—	—	—	—	—
"	—	—	—	—	—	—	—	—
"	45,17 "	-0,77	-1,34	—	—	—	—	—
"	—	—	—	—	—	—	—	—
"	63,85 "	-0,33	-1,12	25 560 "	23 260 "	23 150 "	+2300	+2410
"	85,50 "	-0,43	-1,44	26 210 "	24 820 "	23 150 "	+1390	+1060
"	85,83 "	-0,36	-1,35	—	—	—	—	—
"	107,0 "	+0,6	-0,6	23 430 "	24 110 "	24 280 "	- 680	- 850
"	114,6 "	+2,7	+3,4	23 390 "	24 510 "	24 610 "	-1120	-1220
"	118,0 "	+1,5	+0,2	23 840 "	24 740 "	24 830 "	- 900	- 990
"	95,87 "	+1,10	-0,02	28 880 "	28 880 "	28 950 "	- 500	- 570
"	88,20 "	+2,01	+1,02	—	—	—	—	—
"	108,2 "	-0,5	-1,7	—	—	—	—	—
"	106,5 "	-0,1	-1,3	27 610 "	26 710 "	26 760 "	+ 900	+ 850
"	107,5 "	-0,7	-1,8	27 890 "	27 360 "	27 300 "	+ 530	+ 590
"	87,99 "	-1,51	-2,49	—	—	—	—	—
"	115,9 "	+2,3	+1,0	28 220 "	29 310 "	29 390 "	-1090	-1170
"	136,4 "	+2,6	+1,1	26 040 "	26 810 "	26 600 "	- 770	- 560
"	140,5 "	+1,4	-0,2	26 260 "	26 640 "	26 420 "	- 380	- 160
"	101,8 "	+1,2	0,0	28 460 "	28 760 "	28 780 "	- 300	- 320
"	129,0 "	-1,1	-2,0	28 220 "	28 190 "	27 760 "	+ 30	+ 460
"	131,0 "	-1,7	-3,2	29 800 "	27 840 "	27 690 "	+1960	+2110
"	131,4 "	-1,4	-2,9	29 900 "	27 920 "	27 810 "	+1980	+2090
"	129,3 "	-0,6	-2,1	28 780 "	28 360 "	28 150 "	+ 420	+ 630
"	164,8 "	-0,7	-1,7	28 990 "	28 500 "	28 080 "	+ 490	+ 910
"	115,7 "	+0,2	-1,1	31 510 "	32 890 "	32 710 "	-1380	-1200
"	103,6 "	+1,3	+0,3	27 480 "	29 760 "	29 560 "	-2280	-2080
"	186,5 "	+1,3	-0,9	29 180 "	29 580 "	28 970 "	- 400	+ 210
"	189,9 "	-1,6	-2,9	30 180 "	30 270 "	29 610 "	- 90	+ 570
"	121,3 "	+0,4	-0,8	32 210 "	34 720 "	34 300 "	-2510	-2090
"	131,8 "	-0,3	-1,6	35 610 "	37 880 "	37 280 "	-2270	-1670
"	133,7 "	-0,3	-2,0	30 480 "	31 880 "	31 830 "	-1400	- 850

vgl. Tab. IIb.

Tabelle II b.

Literaturnachweise zu Tabelle IIa.

- 1) H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. 24 S. 382. 1915. 2) H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. 19. S. 1196. 1911. 3) H. Kamerlingh Onnes, a. a. O. S. 1197. 4) H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. 26. S. 492. 1917. 5) H. Kamerlingh Onnes u. C. A. Crommelin, Akad. Amst. 22. S. 215. 1913. 6) H. Kamerlingh Onnes, C. A. Crommelin u. P. G. Cath, Akad. Amst. 26. S. 129. 1917. 7) M. A. Hunter, Journal of physical Chemistry 10. S. 352. 1906. 8) K. Olszewski, Ann. d. Phys. u. Chem. 31. S. 58. 1887. 9) K. T. Fischer u. H. Alt, Ann. d. Phys. 9. S. 1170. 1902. 10) E. Mathias u. H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. 23. S. 989. 1914. 11) a. a. O. 12) E. Ch. C. Baly u. F. G. Donnan, Journ. of the Chemical Soc. London 51. S. 919. 1902. 13) a. a. O. S. 913. 14) G. Holst, Akad. Amst. 24. S. 612. 1915. 15) H. Kamerlingh Onnes u. E. Mathias, Akad. Amst. 19. S. 1056. 1911. 16) C. A. Crommelin, Akad. Amst. 22. S. 511. 1913. 17) E. Ch. C. Baly u. F. G. Donnan, a. a. O. S. 914. 18) A. Ladenburg u. C. Krügel, Berichte d. Deutsch. Chemisch. Gesellsch. 32. S. 1821. 1899. 19) a. a. O. S. 49. 20) K. Olszewski, Berichte d. Deutsch. Chemisch. Gesellsch. 27. S. 3306. 1894. 21) W. Ramsay u. J. Shields, Journal of the Chemical Soc. London 63. S. 833. 1893. 22) L. Grunmach, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. Berlin 1904. S. 1200. 23) H. D. Gibbs, Journal of the American Chemical Soc. 27. S. 864. 1905. 24) S. Young u. G. L. Thomas, Journal of the Chemical Soc. London 63. S. 1196. 1893. 25) a. a. O. S. 1201. 26) a. a. O. S. 1202. 27) a. a. O. S. 1208. 28) E. Elsässer, Liebigs Ann. d. Chem. 218. S. 313. 1883. 29) S. Young, Scientific Proceed. of the Royal Dublin Soc. (New Series) 12. S. 414 ff. 1909–1910. 30) S. Young u. G. L. Thomas, a. a. O. S. 1206. 31) S. Young u. G. L. Thomas, a. a. O. 71. S. 440. 1897. 32) T. E. Thorpe u. L. M. Jones, Journal of the Chemical Soc. London 63. S. 290. 1893. 33) S. Young, a. a. O. 71. S. 446. 1897. 34) T. E. Thorpe, Journal of the Chemical Soc. London 37. S. 183. 1880. 35) R. Schiff, Liebigs Ann. d. Chem. 220. S. 96. 1883. 36) E. Elsässer, a. a. O. S. 317. 37) F. Beilstein, Handb. d. organ. Chem. (3. Aufl.) Bd. I. S. 420. Hamburg u. Leipzig 1893. 38) E. Elsässer, a. a. O. S. 313. 39) F. Beilstein, a. a. O. S. 396. 40) S. Young u. G. L. Thomas, a. a. O. 63. S. 1215. 1893. 41) T. E. Thorpe, Journal of the Chemical Soc. London 37. S. 182. 1880. 42) R. Schiff, a. a. O. 43) S. Young u. E. C. Fortey, Journal of the Chemical Soc. London 75. S. 873. 1899. 44) S. Young u. E. C. Fortey, a. a. O. 77. S. 1126. 1900. 45) S. Young, Journal of the Chemical Soc. London 73. S. 906. 1898. 46) R. Schiff, a. a. O. S. 88. 47) S. Young, Philosophical Magazine (5) 33. S. 158. 1892. 48) S. Young, Dublin Proceed. 12. S. 423. 1910. 49) F. Beilstein, a. a. O. S. 425. 50) E. Elsässer, a. a. O. S. 333. 51) F. Beilstein, a. a. O. S. 420. 52) E. Elsässer, a. a. O. S. 318. 53) F. Beilstein, a. a. O. S. 408. 54) E. Elsässer, a. a. O. S. 321. 55) F. Beilstein, a. a. O. S. 422. 56) E. Elsässer, a. a. O. S. 314. 57) S. Young u. Francis E. Francis, Journ. of the Chemical Soc. London 73. S. 922. 1898. 58) W. H. Perkin, ebenda 69. S. 1172. 1896. 59) R. Schiff, a. a. O. S. 98. 60) T. E. Thorpe, Journal of the Chemical Soc. London 37. S. 201. 1880. 61) S. Young u. E. C. Fortey, a. a. O. 77. S. 1136. 1900. 62) a. a. O. S. 1139. 63) T. E. Thorpe, a. a. O. S. 217. 64) a. a. O. S. 218. 65) S. Feitler, Zeitschr. f. physikal. Chemie 4. S. 70. 1889. 66) a. a. O. S. 71. 67) S. Young, Journal of the Chemical Soc. London 59. S. 912. 1891. 68) S. Young, a. a. O. S. 933.

klassischen Theorems der übereinstimmenden Zustände mit Fluorbenzol als Normalsubstanz berechnen. Dazu wurden nach den Messungen von S. Young¹⁾ für Fluorbenzol die Werte von $\frac{1}{\vartheta} - 1$ im Sättigungszustande als Funktion von $-\text{Log}_{10} (\Pi_{\text{Koeex.}})$ graphisch aufgetragen und für jede der 39 Substanzen zu dem Werte von $\Pi_{\text{Koeex.}} = \Pi_s = \frac{1}{\Pi_0}$ der zugehörige Wert von $\vartheta_s = \frac{T_s}{\vartheta_0}$ graphisch interpoliert. Die Kolonnen 4 und 5 der Tabelle enthalten die Differenzen $T_{s \text{ gef.}} - T_{s \text{ ber. q.}}$ und $T_{s \text{ gef.}} - T_{s \text{ ber. k.}}$. Wie zu erwarten, zeigt sich die *Überlegenheit* der *quantentheoretischen Berechnungsweise* vor allem bei den *tiefsiedenden Substanzen* mit großem w , d. h. für die Körper mit einem Siedepunkt unterhalb 200° K. He bis N_2O . Nimmt man als Maßstab für die Abweichung der gefundenen von den berechneten Werten die Quadratwurzel aus dem Mittelwert der Fehlerquadrate bei diesen zehn Substanzen²⁾, so wird

$$\sqrt{\frac{\sum_{\text{He}}^{\text{N}_2\text{O}} (T_{s \text{ gef.}} - T_{s \text{ ber. q.}})^2}{10}} = 2,32,$$

dagegen

$$\sqrt{\frac{\sum_{\text{He}}^{\text{N}_2\text{O}} (T_{s \text{ gef.}} - T_{s \text{ ber. k.}})^2}{10}} = 8,09.$$

Dabei bedingt noch in der ersten Wurzel das Äthan, für das nur ein älterer und wohl nicht besonders zuverlässiger Wert des Siedepunktes vorliegt, den größten Teil der Abweichung. Bildet man die Quadratwurzel aus dem Mittelwert der Abweichungsquadrate unter Ausschluß von C_2H_6 , so erhält man:

1) Scientific Proceed. of the Royal Dublin Soc. New Series Bd. XII. S. 423. 1909—1910.

2) Den Ausdruck für den mittleren Beobachtungsfehler (vgl. Gl. 32a) können wir hier nicht anwenden, weil in die graphische Beziehung nach dem klassischen Theorem keine bestimmt zu fixierende Anzahl von Konstanten eingeht und weil wir Mittelwerte für eine geringere Anzahl von Beobachtungen bilden als diejenige, der die universellen Konstanten der Formel (33) angepaßt worden sind.

Tabelle IIb.

Literaturnachweise zu Tabelle IIa.

- 1) H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. 24. S. 382. 1915. 2) H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. 19. S. 1196. 1911. 3) H. Kamerlingh Onnes, a. a. O. S. 1197. 4) H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. 26. S. 492. 1917. 5) H. Kamerlingh Onnes u. C. A. Crommelin, Akad. Amst. 22. S. 215. 1913. 6) H. Kamerlingh Onnes, C. A. Crommelin u. P. G. Cath, Akad. Amst. 26. S. 129. 1917. 7) M. A. Hunter, Journal of physical Chemistry 10. S. 352. 1906. 8) K. Olszewski, Ann. d. Phys. u. Chem. 31. S. 58. 1887. 9) K. T. Fischer u. H. Alt, Ann. d. Phys. 9. S. 1170. 1902. 10) E. Mathias u. H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. 23. S. 989. 1914. 11) a. a. O. 12) E. Ch. C. Baly u. F. G. Donnan, Journ. of the Chemical Soc. London 81. S. 919. 1902. 13) a. a. O. S. 913. 14) G. Holst, Akad. Amst. 24. S. 612. 1915. 15) H. Kamerlingh Onnes u. E. Mathias, Akad. Amst. 19. S. 1056. 1911. 16) C. A. Crommelin, Akad. Amst. 22. S. 511. 1913. 17) E. Ch. C. Baly u. F. G. Donnan, a. a. O. S. 914. 18) A. Ladenburg u. C. Krügel, Berichte d. Deutsch. Chemisch. Gesellsch. 32. S. 1821. 1899. 19) a. a. O. S. 49. 20) K. Olszewski, Berichte d. Deutsch. Chemisch. Gesellsch. 27. S. 3306. 1894. 21) W. Ramsay u. J. Shields, Journal of the Chemical Soc. London 63. S. 833. 1893. 22) L. Grunmach, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. Berlin 1904. S. 1200. 23) H. D. Gibbs, Journal of the American Chemical Soc. 27. S. 864. 1905. 24) S. Young u. G. L. Thomas, Journal of the Chemical Soc. London 63. S. 1196. 1893. 25) a. a. O. S. 1201. 26) a. a. O. S. 1202. 27) a. a. O. S. 1208. 28) E. Elsässer, Liebigs Ann. d. Chem. 218. S. 313. 1883. 29) S. Young, Scientific Proceed. of the Royal Dublin Soc. (New Series) 12. S. 414 ff. 1909–1910. 30) S. Young u. G. L. Thomas, a. a. O. S. 1206. 31) S. Young u. G. L. Thomas, a. a. O. 71. S. 440. 1897. 32) T. E. Thorpe u. L. M. Jones, Journal of the Chemical Soc. London 63. S. 290. 1893. 33) S. Young, a. a. O. 71. S. 446. 1897. 34) T. E. Thorpe, Journal of the Chemical Soc. London 37. S. 193. 1880. 35) R. Schiff, Liebigs Ann. d. Chem. 220. S. 96. 1883. 36) E. Elsässer, a. a. O. S. 317. 37) F. Beilstein, Handb. d. organ. Chem. (3. Aufl.) Bd. I. S. 420. Hamburg u. Leipzig 1893. 38) E. Elsässer, a. a. O. S. 313. 39) F. Beilstein, a. a. O. S. 396. 40) S. Young u. G. L. Thomas, a. a. O. 63. S. 1215. 1893. 41) T. E. Thorpe, Journal of the Chemical Soc. London 37. S. 182. 1880. 42) R. Schiff, a. a. O. 43) S. Young u. E. C. Fortey, Journal of the Chemical Soc. London 75. S. 873. 1899. 44) S. Young u. E. C. Fortey, a. a. O. 77. S. 1126. 1900. 45) S. Young, Journal of the Chemical Soc. London 73. S. 906. 1898. 46) R. Schiff, a. a. O. S. 88. 47) S. Young, Philosophical Magazine (5) 33. S. 158. 1892. 48) S. Young, Dublin Proceed. 12. S. 423. 1910. 49) F. Beilstein, a. a. O. S. 425. 50) E. Elsässer, a. a. O. S. 333. 51) F. Beilstein, a. a. O. S. 420. 52) E. Elsässer, a. a. O. S. 318. 53) F. Beilstein, a. a. O. S. 408. 54) E. Elsässer, a. a. O. S. 321. 55) F. Beilstein, a. a. O. S. 422. 56) E. Elsässer, a. a. O. S. 314. 57) S. Young u. Francis E. Francis, Journ. of the Chemical Soc. London 73. S. 922. 1898. 58) W. H. Perkin, ebenda 69. S. 1172. 1896. 59) R. Schiff, a. a. O. S. 98. 60) T. E. Thorpe, Journal of the Chemical Soc. London 37. S. 201. 1880. 61) S. Young u. E. C. Fortey, a. a. O. 77. S. 1136. 1900. 62) a. a. O. S. 1139. 63) T. E. Thorpe, a. a. O. S. 217. 64) a. a. O. S. 218. 65) S. Feitler, Zeitschr. f. physikal. Chemie 4. S. 70. 1889. 66) a. a. O. S. 71. 67) S. Young, Journal of the Chemical Soc. London 59. S. 912. 1891. 68) S. Young, a. a. O. S. 933.

klassischen Theorems der übereinstimmenden Zustände mit Fluorbenzol als Normalsubstanz berechnen. Dazu wurden nach den Messungen von S. Young¹⁾ für Fluorbenzol die Werte von $\frac{1}{\vartheta} - 1$ im Sättigungszustande als Funktion von $-\text{Log}_{10} (\Pi_{\text{Koex.}})$ graphisch aufgetragen und für jede der 39 Substanzen zu dem Werte von $\Pi_{\text{Koex.}} = \Pi_s = \frac{1}{\Pi_0}$ der zugehörige Wert von $\vartheta_s = \frac{T_s}{\vartheta_0}$ graphisch interpoliert. Die Kolonnen 4 und 5 der Tabelle enthalten die Differenzen $T_{s \text{ gef.}} - T_{s \text{ ber. } q}$ und $T_{s \text{ gef.}} - T_{s \text{ ber. } k}$. Wie zu erwarten, zeigt sich die *Überlegenheit* der *quantentheoretischen Berechnungsweise* vor allem bei den *tiefsiedenden Substanzen* mit großem w , d. h. für die Körper mit einem Siedepunkt unterhalb 200° K. He bis N_2O . Nimmt man als Maßstab für die Abweichung der gefundenen von den berechneten Werten die Quadratwurzel aus dem Mittelwert der Fehlerquadrate bei diesen zehn Substanzen²⁾, so wird

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_s(1)} (T_{s \text{ gef.}} - T_{s \text{ ber. } q})^2}{10}} = 2,32,$$

dagegen

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_s(1)} (T_{s \text{ gef.}} - T_{s \text{ ber. } k})^2}{10}} = 8,09.$$

Dabei bedingt noch in der ersten Wurzel das Äthan, für das nur ein älterer und wohl nicht besonders zuverlässiger Wert des Siedepunktes vorliegt, den größten Teil der Abweichung. Bildet man die Quadratwurzel aus dem Mittelwert der Abweichungsquadrate unter Ausschluß von C_2H_6 , so erhält man:

1) Scientific Proceed. of the Royal Dublin Soc. New Series Bd. XII. S. 423. 1909—1910.

2) Den Ausdruck für den mittleren Beobachtungsfehler (vgl. Gl. 32a) können wir hier nicht anwenden, weil in die graphische Beziehung nach dem klassischen Theorem keine bestimmt zu fixierende Anzahl von Konstanten eingeht und weil wir Mittelwerte für eine geringere Anzahl von Beobachtungen bilden als diejenige, der die universellen Konstanten der Formel (83) angepaßt worden sind.

$$\sqrt{\frac{\sum_{\text{He}}^{N_2O} (T_{s \text{ gef.}} - T_{s \text{ ber. } q})^2}{9}} = 0,92;$$

$$\sqrt{\frac{\sum_{\text{He}}^{N_2O} (T_{s \text{ gef.}} - T_{s \text{ ber. } k})^2}{9}} = 7,18,$$

wo dann also die mittlere Abweichung bei quantentheoretischer Berechnung nur $0,92:7,18 = 0,128$ derjenigen der nach dem klassischen Theorem berechneten beträgt.

Die Quadratwurzeln aus den Mittelwerten der Abweichungsquadrate werden für die Reihe der hochsiedenden Substanzen CO_2 bis SnCl_4 :

$$\sqrt{\frac{\sum_{\text{CO}_2}^{\text{SnCl}_4} (T_{s \text{ gef.}} - T_{s \text{ ber. } q})^2}{29}} = 5,62;$$

$$\sqrt{\frac{\sum_{\text{CO}_2}^{\text{SnCl}_4} (T_{s \text{ gef.}} - T_{s \text{ ber. } k})^2}{29}} = 6,88.$$

Der Anschluß der quantentheoretischen Berechnung an die Erfahrung ist hier noch deutlich besser als der nach dem klassischen Theorem. Jedoch ist der Unterschied hier weit kleiner als bei den tiefsiedenden Substanzen. Dies entspricht dem Umstande, daß für die hochsiedenden Körper mit kleinem κ der Quantenansatz an der Grenze in den klassischen übergeht.

Für die gesamte Reihe der Substanzen von He bis SnCl_4 werden die Quadratwurzeln aus den Mittelwerten der Abweichungsquadrate:

$$\sqrt{\frac{\sum_{\text{He}}^{\text{SnCl}_4} (T_{s \text{ gef.}} - T_{s \text{ ber. } q})^2}{39}} = 4,99;$$

$$\sqrt{\frac{\sum_{\text{He}}^{\text{SnCl}_4} (T_{s \text{ gef.}} - T_{s \text{ ber. } k})^2}{39}} = 7,21.$$

Durch Einführung von w in die *van der Waalssche Dampfdruckgleichung* wird der *prinzipielle Gegensatz*¹⁾ zwischen dieser auf das klassische Theorem der übereinstimmenden Zustände basierten Gleichung und der Nernstschen²⁾, auf sein Wärmetheorem und die Quantentheorie begründeten Dampfdruckgleichung *beseitigt*.

Die Clausius-Clapeyronsche Gleichung für die äußere molekulare Verdampfungswärme λ , von der Nernst ausgeht, lautet, wenn wir das Flüssigkeitsvolumen gegenüber dem Dampfvolumen vernachlässigen können und für letzteres die idealen Gasgesetze gelten, $\frac{d \log p_{\text{Koeex.}}}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$, oder integriert und nach Einführung von H und ϑ :

$$(34) \quad \log(H_{\text{Koeex.}}) = \int^{\vartheta} \left(\frac{\lambda/N}{k \vartheta_0} \right) \frac{d\vartheta}{\vartheta^2} + c_1.$$

Die in dem Integranden rechts von (34) auftretende reduzierte Verdampfungswärme $\frac{\lambda/N}{k \vartheta_0}$ ist, wie man schon auf Grund der sogenannten revidierten Nernst-Troutonschen Regel³⁾, die den Wert von (λ/T_s) als Funktion von T_s darstellt, vermuten wird und wie in einer folgenden Mitteilung genauer gezeigt werden soll, eine universelle Funktion von w . Damit sich $\log(H_{\text{Koeex.}})$ gemäß (28) als eine universelle Funktion von ϑ und w darstellen lasse, muß c_1 die Form $\chi(w)$ haben. Die Ausführung der Integration in (34) ergibt, wenn wir

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{5}{2} R T - E$$

ansetzen⁴⁾ (E = Energieinhalt des Kondensats):

$$\log H_{\text{Koeex.}} = - \frac{\lambda_0/N}{k \vartheta_0} \cdot \frac{1}{\vartheta} + \frac{5}{2} \log \vartheta - \int^{\vartheta} \frac{E/N}{k \vartheta_0} \cdot \frac{d\vartheta}{\vartheta^2} + c_1$$

bzw.

$$(35) \quad \left\{ \begin{aligned} \log p_{\text{Koeex.}} = & - \frac{\lambda_0}{R T} + \frac{5}{2} \log T - \frac{1}{R} \int^T \frac{E}{T^2} \cdot dT \\ & + c_1 + \log H_0 - \frac{5}{2} \log \vartheta_0. \end{aligned} \right.$$

1) Vgl. W. Nernst, Theoretische Chemie. 8. Aufl. 1921. S. 260.

2) W. Nernst, a. a. O. S. 805, Gleichung (17b) und S. 806, Gleichung (23).

3) Vgl. W. Nernst, a. a. O. S. 315.

4) W. Nernst, a. a. O. S. 795.

Die drei letzten Glieder auf der rechten Seite von (35) stellen die Nernstsche chemische Konstante dar.¹⁾ Da²⁾ diese

$\log \left[\frac{(2\pi m_0)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \right]$ ist, so wird:

$$(36) \quad \left\{ \begin{aligned} c_1 &= \log \left[\frac{(2\pi m_0)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \right] - \log \Pi_0 + \frac{5}{2} \log \vartheta_0 \\ &= \log \left[\frac{(2\pi m_0)^{3/2} k^{5/2} \vartheta_0^{5/2} \left(\frac{q_0}{N} \right)}{h^3 k} \right] - \log \left[\frac{\Pi_0 q_0}{N k \vartheta_0} \right] \\ &= \log [(2\pi)^{3/2} \cdot \kappa] - 3 \log w. \end{aligned} \right.$$

Sofern κ sich als universelle Funktion von w darstellen läßt³⁾, gilt dies auch von c_1 . Somit wird der Nernstsche Ausdruck (34) für $\log \Pi_{\text{KoeX.}}$ gerade so eine universelle Funktion von ϑ mit w als Parameter⁴⁾, wie dies für den van der Waalsschen Ausdruck von $\log \Pi_{\text{KoeX.}}$ gezeigt worden ist.

Berechnung von Dampfvolumgleichungen und von Siedevolumina.

Um die Beziehung zwischen reduzierter Temperatur und reduziertem Dampf- bzw. Flüssigkeitsvolumen abzuleiten, setzen wir wieder wie oben S. 179

$$(37) \quad q_{\text{Fl.}} = \Phi_0(\Pi_{\text{KoeX.}}, \vartheta, w).$$

1) Vgl. W. Nernst, a. a. O. S. 795.

2) Vgl. W. Nernst, a. a. O. S. 806, Gleichung (23).

3) Vgl. unten S. 200.

4) Infolge des nahen Zusammenhanges der Nernstschen chemischen Konstanten mit der Entropiekonstanten läßt sich auch die reduzierte Entropie eines einatomigen idealen Gases als universelle Funktion von q , ϑ und w darstellen. Es wird:

$$\frac{S}{k} = \log q + \frac{5}{2} \log \vartheta - 3 \log \left[\frac{w}{e^{3/2} (2\pi)^{1/2}} \right],$$

wenn man q , ϑ , w in die Sackur-Sternsche Formel für die Entropie der einatomigen Gase einführt,

Unmittelbare Anwendung von Gleichung (19) auf den Dampf liefert:

$$(38) \quad \Pi_{\text{Kess.}} = -\kappa(w) \left[\frac{\partial f(q_D, \vartheta, w)}{\partial q} \right]_{\vartheta}$$

und Einsetzung von (38) in die rechte Seite von (37):

$$(39) \quad \varphi_{\text{Fl.}} = \Phi_1(q_D, \vartheta, w).$$

(19), (38) und (39) in (26) eingesetzt geben:

$$(40) \quad \int_{\Phi_1(q_D, \vartheta, w)}^{\varphi_D} \left[\frac{\partial f(q, \vartheta, w)}{\partial q} \right]_{\vartheta} \cdot d\varphi = \left[\frac{\partial f(q_D, \vartheta, w)}{\partial q} \right]_{\vartheta} \cdot [\varphi_D - \Phi_1(q_D, \vartheta, w)].$$

d. h. eine Gleichung von der Form

$$(41) \quad \Phi_2(q_D, \vartheta, w) = 0.$$

Indem man die Rollen von q_D und $q_{\text{Fl.}}$ vertauscht, erhält man ebenso eine Beziehung

$$(42) \quad \Phi_3(q_{\text{Fl.}}, \vartheta, w) = 0.$$

Wir brauchen zwei voneinander unabhängige Beziehungen zwischen $q_{\text{Fl.}}$, q_D , ϑ und w , um gemäß (41) und (42) q_D und $q_{\text{Fl.}}$ für den Siedepunkt berechnen und mit der Erfahrung vergleichen zu können. Die erste dieser Beziehungen liefert die Gleichung der geraden Mittellinie der Flüssigkeits- und Dampfdichten von Cailletet und Mathias¹⁾, die in reduzierter Form lautet:

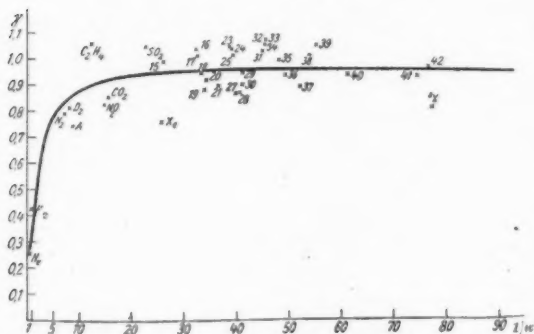
$$(43) \quad \frac{1}{2} \left(\frac{1}{q_{\text{Fl.}}} + \frac{1}{q_D} \right) = 1 + \gamma(1 - \vartheta).$$

In der Tab. I, Kolumne 9, sind die beobachteten γ -Werte der einzelnen Substanzen, nach fallenden w geordnet, zusammengestellt und in Fig. 3 in Funktion von $1/w$ graphisch aufgetragen. Beide zeigen den typischen Anstieg von γ mit $1/w$ und Annäherung an einen Grenzwert für $w = 0$. Die ausgezogene Kurve in Fig. 3 zur Darstellung von $\gamma = \chi(w)$ entspricht wieder der Form (32), wobei diesmal die Konstanten

1) Compt. rend. 102. S. 1207. 1886.

$\alpha = 0,251$, $\beta = 0,757$, $\delta = 3,49$ zu setzen sind. Der mittlere Beobachtungsfehler als Maß der klassisch zu begründenden

$$\gamma_{\text{ber.}} = 0,251 + 0,757 \cdot \frac{3,49 \cdot w}{e^{3,49 \cdot w} - 1}$$



Die reduzierte Konstante des Gesetzes der geraden Mittellinie von Cailletet und Mathias als Funktion des reziproken reduzierten Wirkungsquantums.

Die Ziffern neben den \times verweisen auf die laufenden Nummern der Tab. I.

Fig. 3.

Abweichung wird hier $i(\gamma) = 0,089$, die quantentheoretische Abweichung $J(\gamma) = 0,740$, somit

$$\frac{i(\gamma)}{J(\gamma)} = 0,12;$$

d. h. es werden durch die Quantentheorie 88 Proz. der ursprünglichen Abweichung weggeschafft.

Zur Darstellung der Abweichungen von der mechanischen Ähnlichkeit im klassischen Sinne sind in Tab. III, Kolumne 4, die gefundenen γ -Werte für eine Anzahl homologer Reihen, auch anorganischer, zusammengestellt. Hier zeigt sich innerhalb der einzelnen Reihen durchgängig das Anwachsen von γ mit $1/w$. Nur für Jodbenzol bleibt der Wert ein wenig, wenn auch wohl innerhalb der Fehlergrenzen, hinter dem von Brombenzol zurück.

Tabelle III.
Quasiinvarianten in homologen Reihen.

	w	$\frac{1}{w}$	$q_{\text{gef.}}$	$r_{\text{gef.}}$	$\pi_{\text{gef.}}$
I. He	2,04	0,490	3,0—4,5	0,255	3,10
A	0,112	8,92	5,57—5,95	0,744	3,424
Xe	0,0390	25,6	5,40	0,766	3,605
II. H ₂	1,12	0,892	4,22	0,426	3,27
N ₂	0,138	7,25	5,65(5,44)	0,793	3,42
O ₂	0,124	8,06	5,53	0,813	3,42
III. CO ₂	0,0645	15,5	6,64	0,858	3,486
SO ₂	0,0444	22,5	—	1,053	3,676
IV. CH ₄	0,144	6,94	—	—	3,465
CCl ₄	0,0193	51,8	6,47	0,918	3,677
SnCl ₄	0,0131	76,3	—	0,995	3,755
V. CH ₄	0,144	6,94	—	—	3,465
C ₅ H ₈	0,0728	13,7	6,00	—	3,555
n-Pentan (C ₅ H ₁₂)	0,0294	34,0	—	0,931	3,762
n-Hexan (C ₆ H ₁₄)	0,0244	41,0	—	0,967	3,830
n-Heptan (C ₇ H ₁₆)	0,0209	47,8	—	1,014	3,854
n-Oktan (C ₈ H ₁₈)	0,0182	54,9	—	1,075	3,864
VI. Di-i-Propyl	0,0248	40,3	—	0,884	3,741
Di-i-Butyl	0,0187	53,5	—	1,036	3,810
VII. C ₂ H ₆	0,0728	13,7	6,00	—	3,555
Äthylenchlorid (C ₂ H ₄ Cl ₂)	0,0252	39,7	—	—	3,682
VIII. Benzol	0,0275	36,4	6,66	0,909	3,755
Fluorbenzol	0,0244	41,0	6,90	0,918	3,797
Chlorbenzol	0,0204	49,0	6,80	0,958	3,776
Brombenzol	0,0164	61,0	—	0,965	3,813
Jodbenzol	0,0135	74,1	6,94	0,962	3,778
IX. Methylformiat	0,0385	26,0	6,91	0,997	3,921
Äthylformiat	0,0310	32,3	6,85	1,021	3,895
Propylformiat	0,0256	39,1	7,00	1,025	3,869
X. Methylacetat	0,0311	32,2	6,93	1,049	3,943
Äthylacetat	0,0260	38,5	7,51	1,061	3,885
Propylacetat	0,0221	45,2	7,42	1,088	3,934
XI. Methylpropionat	0,0259	38,6	7,21	1,055	3,908
Äthylpropionat	0,0221	45,2	7,42	1,090	3,922
XII. Methylformiat	0,0385	26,0	6,91	0,997	3,921
Methylacetat	0,0311	32,2	6,93	1,049	3,943
Methylpropionat	0,0259	38,6	7,21	1,055	3,908
Methylbutyrat	0,0221	45,2	7,49	1,074	3,903
XIII. Äthylformiat	0,0310	32,3	6,85	1,021	3,895
Äthylacetat	0,0260	38,5	7,51	1,061	3,885
Äthylpropionat	0,0221	45,2	7,42	1,090	3,922
XIV. Propylformiat	0,0256	39,1	7,00	1,025	3,869
Propylacetat	0,0221	45,2	7,42	1,088	3,934

Tabelle IV.
Quasiinvarianten bei Isomeren.

		w	$\frac{1}{w}$	$\eta_{\text{gef.}}$	$\gamma_{\text{gef.}}$	$\alpha_{\text{gef.}}$
C_5H_{12}	i-Pentan	0,0298	33,6	—	0,892	3,734
	n-Pentan	0,0294	34,0	—	0,931	3,762
C_6H_{14}	Di-i-Propyl	0,0248	40,3	—	0,884	3,741
	n-Hexan	0,0244	41,0	—	0,967	3,830
C_8H_{18}	Di-i Butyl	0,0187	53,5	—	1,036	3,810
	n-Oktan	0,0182	54,9	—	1,075	3,864
$C_2H_4Cl_2$	Äthylidenchlorid . .	0,0261	38,3	—	—	3,636
	Äthylenchlorid . .	0,0252	39,7	—	—	3,682
$C_3H_6O_2$	Methylacetat . . .	0,0311	32,2	6,93	1,049	3,943
	Äthylformiat . . .	0,0310	32,3	6,85	1,021	3,895
$C_4H_8O_4$	Methylpropionat . .	0,0259	38,6	7,21	1,055	3,908
	Äthylacetat . . .	0,0260	38,5	7,51	1,061	3,885
	Propylformiat . . .	0,0256	39,1	7,00	1,025	3,869
$C_5H_{10}O_4$	Methylbutyrat . . .	0,0221	45,2	7,49	1,074	3,903
	Äthylpropionat . .	0,0221	45,2	7,42	1,090	3,922
	Propylacetat . . .	0,0221	45,2	7,42	1,088	3,934
$C_5H_{10}O_4$	Methylisobutytrat .	0,0223	44,8	7,26	1,045	3,865
	Methylbutyrat . . .	0,0221	45,2	7,49	1,074	3,903

In Tab. IV, Kolumne 4, sind die gefundenen γ nach *Isomeren* gruppiert. Auch hier ergibt sich für nicht zu kleine w regelmäßig ein Anstieg von γ mit abnehmendem w . Bei kleinen w (bei den Estern) dürfte der Einfluß von w in manchen Fällen bereits durch konstitutive Einflüsse überkompensiert werden. Von besonderem Interesse ist es, daß für i-Pentan und n-Pentan einerseits, Methylisobutytrat und Methylbutyrat andererseits γ mit abnehmendem w ansteigt. S. Young¹⁾ hat nämlich bezüglich der Sättigungsgrößen bemerkt, daß sich in diesen beiden Fällen die Isoverbindungen zu denjenigen mit unverzweigter Kohlenstoffkette so verhalten wie ein niederes zu einem höheren Homologen in der Reihe der normalen Paraffine. Warum die *Verzweigung* der *Kohlenstoffkette* ebenso wirkt wie eine *Erhöhung* des *Molekulargewichtes*, bleibt bei Young unerklärt. Hier dagegen wird der Gang der Sättigungsgrößen in beiden Fällen auf denjenigen des reduzierten

1) S. Young, Reports of the British Association Bristol. S. 832. 1898.

Wirkungsquantums zurückgeführt. Das Gleiche gilt auch für die von Young nicht erwähnten Isomerenpaare: Di-i-Propyl, n-Hexan und Di-i-Butyl, n-Oktan.

Als zweite Beziehung zwischen φ_D , φ_{Fl} , ϑ und w benutzen wir die von W. Nernst¹⁾ angegebene Relation

$$(44) \quad p_{Koeex.}(v_D - v_{Fl}) = RT \left(1 - \frac{p_{Koeex.}}{H_0} \right),$$

(v_{Fl} und v_D Molvolumen der Flüssigkeit bzw. des Dampfes), und in reduzierter Form

$$(45) \quad \varphi_D - \varphi_{Fl} = \alpha \vartheta \cdot \left(\frac{1}{H_{Koeex.}} - 1 \right).$$

Tab. V enthält für eine Reihe von Substanzen, darunter die tief siedenden Gase He, H₂, N₂, O₂, A die Zahlenwerte²⁾ der linken und rechten Seite von (45) bei Atmosphärendruck.

Tabelle V.

	$\varphi_D - \varphi_{Fl}$ ($p = 1$ Atmosphäre)	$\alpha_{gef.} \vartheta \left(\frac{1}{H_{Koeex.}} - 1 \right)$ ($p = 1$ Atmosphäre)
1. He	3,72	3,17
2. H ₂	23,1	23,7
4. N ₂	66,5	68,3
6. O ₂	107,2	97,3
7. A	92,2	93,3
15. Methylformiat	148,2	143,0
18. Äthyläther	82,7	87,1
21. Benzol	110,5	110,9
25. Propylformiat	97,5	99,6

1) W. Nernst, Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen math.-physikal. Klasse 1906. S. 14 Gleichung 19a.

2) Für die experimentellen Werte von

$$\varphi_D = \frac{v_D}{\varphi_0}, \quad \varphi_{Fl} = \frac{v_{Fl}}{\varphi_0}$$

und

$$\vartheta = \frac{T_s}{\vartheta_0}$$

vgl. Tab. I, Kolumne 2 und 1, Tab. II, Kolumne 11, 6, 1; für die α sind die gefundenen Werte der Tab. I, Kolumne 11, benutzt, für

$$H_{Koeex.} = H_s = \frac{1}{H_0}$$

die Werte Tab. I, Kolumne 3.

Ein Gang der Abweichungen gegenüber Gleichung (45) ist nicht zu erkennen, so daß sich in (45) die Einführung einer weiteren Funktion von w außer x (vgl. unten S. 200) erübrigt. Da φ_D in (43) nur als Korrektur auftritt, können wir (45) unbedenklich zur Elimination von φ_D in (43) verwenden. Wenn wir dann für γ als Funktion von w die oben S. 192 und für x als Funktion von w die unten S. 201 angegebene spezielle Form wählen, so geht (43) über in:

$$(46) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varphi_{Fl.}} + \frac{1}{\varphi_{Fl.} + \left(3,10 + 0,709 \cdot \frac{5,81 \cdot w}{e^{5,81 \cdot w} - 1} \right) \cdot \vartheta \cdot \left(\frac{1}{H_{Koeex.}} - 1 \right)} \right) \\ & = 1 + \left(0,251 + 0,757 \cdot \frac{3,49 \cdot w}{e^{3,49 \cdot w} - 1} \right) (1 - \vartheta). \end{aligned} \right.$$

Gleichung (46) stellt nunmehr eine *universelle, explizite, reduzierte Zustandsgleichung* der unserem Quantentheorem entsprechende Form¹⁾ $\Phi(\vartheta, \vartheta, H, w) = 0$ dar. Sie gilt ihrer Ableitung nach für Flüssigkeiten im Sättigungszustande.

Tab. II, Kolumne 6, enthält für die 42 Substanzen der Tab. I die experimentell gefundenen Werte von $v_{Fl. s. \text{gef.}}$ beim Siedepunkt für Atmosphärendruck, die, soweit nichts Besonderes bemerkt, der 4. Aufl. von Landolt-Börnsteins Physikalisch-Chemischen Tabellen entnommen sind. $v_{Fl. s.}$ für C_2H_6 ist nicht bestimmt; CO_2 besitzt keinen Siedepunkt bei Atmosphärendruck; der experimentelle Wert für Xe ist als zu unsicher weggelassen. Kolumne 7 der Tab. II enthält die nach (46) quantentheoretisch berechneten Werte von $v_{Fl. s. \text{ber. } q.}$. Für ϑ sind dabei die Werte $T_{s. \text{ber. } q.} / \vartheta_0$ gesetzt.²⁾ $v_{Fl. s. \text{ber. } q.}$ bzw. $\varphi_{Fl. s. \text{ber. } q.}$ ist somit auf die einzige Variable H_s zurückgeführt. Zum Vergleich sind in Kolumne 8 die Werte $v_{Fl. s. \text{ber. } k.}$ eingetragen, wie sie sich bei Anwendung des klassischen Theorems der übereinstimmenden Zustände mit Fluorbenzol als Normalsubstanz nach den Messungen von S. Young³⁾ berechnen würden. Für Fluorbenzol wurden dazu die Werte von $\varphi_{Fl.}$ im Sättigungszustande als Funktion von $-\text{Log}_{10}(H_{Koeex.})$ graphisch

1) Vgl. oben Gleichung (21).

2) Vgl. Tab. II, Kolumne 2.

3) Vgl. oben S. 187.

aufgetragen und für jede der 38 Substanzen¹⁾ zu den Werten von $\Pi_{\text{Koex.}} = \Pi_s = \frac{1}{\Pi_0}$ der zugehörige Wert von $\varphi_{\text{Fl. s}} = \frac{v_{\text{Fl. s}}}{\varphi_0}$ graphisch interpoliert. Die Kolumnen 9 und 10 der Tab. II enthalten die Differenzen $v_{\text{Fl. s gef.}} - v_{\text{Fl. s ber. q}}$ und $v_{\text{Fl. s gef.}} - v_{\text{Fl. s ber. l}}$. Die Quadratwurzeln aus den Mittelwerten der Quadrate der Abweichungen²⁾ werden hier:

$$\sqrt{\frac{\sum_{\text{He}}^{N_2\text{O}} (v_{\text{Fl. s gef.}} - v_{\text{Fl. s ber. q}})^2}{9}} = 0,97;$$

$$\sqrt{\frac{\sum_{\text{He}}^{N_2\text{O}} (v_{\text{Fl. s gef.}} - v_{\text{Fl. s ber. l}})^2}{9}} = 1,23;$$

$$\sqrt{\frac{\sum_{\text{CO}_2}^{\text{SnCl}_4} (v_{\text{Fl. s gef.}} - v_{\text{Fl. s ber. q}})^2}{29}} = 1,28;$$

$$\sqrt{\frac{\sum_{\text{CO}_2}^{\text{SnCl}_4} (v_{\text{Fl. s gef.}} - v_{\text{Fl. s ber. l}})^2}{29}} = 1,70;$$

$$\sqrt{\frac{\sum_{\text{He}}^{\text{SnCl}_4} (v_{\text{Fl. s gef.}} - v_{\text{Fl. s ber. q}})^2}{38}} = 1,22;$$

$$\sqrt{\frac{\sum_{\text{He}}^{\text{SnCl}_4} (v_{\text{Fl. s gef.}} - v_{\text{Fl. s ber. l}})^2}{38}} = 1,60.$$

Wenn auch die Abweichungen merklich kleiner ausfallen, falls man sie quantentheoretisch nach (46) als wenn man sie nach dem klassischen Theorem berechnet, so tritt doch dieser Unterschied hier lange nicht so scharf hervor wie bei den reduzierten Konstanten des Gesetzes der geraden Mittellinie. Dies rührt daher, daß bei der Berechnung von $\varphi_{\text{Fl.}}$ bzw. $v_{\text{Fl.}}$ nach (46) γ nur als Faktor des neben dem konstanten Summanden 1 auf-

1) Der Wert für CH_3Cl ist weggelassen, weil von dieser Substanz keine gleichzeitigen Bestimmungen der drei kritischen Daten vorliegen.

2) Vgl. S. 187 Fußnote 2.

tretenden echten Bruches $1 - \vartheta$ von der Größenordnung $1/3$ vorkommt. Der Anschluß der quantentheoretisch berechneten und der gefundenen Werte von $v_{Fl. s}$ ist recht befriedigend. Die kleinen noch verbleibenden Unterschiede sind auf die mangelnde Vollständigkeit der geometrischen und mechanischen Ähnlichkeit auch im Sinne des klassischen Theorems zurückzuführen.¹⁾

Setzt man in (45) beim normalen Siedepunkt

$$\left(\Pi_{Koez.} = \Pi_s = \frac{1}{H_0} \right)$$

für $\varphi_{Fl.}$ und ϑ die quantentheoretisch berechneten²⁾ Werte

$$\varphi_{Fl. s \text{ ber. } q} = \frac{v_{Fl. s \text{ ber. } q}}{q_0}, \quad \vartheta_{s \text{ ber. } q} = \frac{T_{s \text{ ber. } q}}{\vartheta_0}$$

und für α seinen quantentheoretischen Wert nach S. 200, so erscheint $\varphi_{D. s \text{ ber. } q}$ bzw. $v_{D. s \text{ ber. } q}$ wie früher $\varphi_{Fl. s \text{ ber. } q}$ als universelle Funktion der einzigen Variablen Π_s , entsprechend dem Umstande, daß aus dem Gleichungstriplet (33), (43), (45) $\varphi_{Fl.}$ und ϑ eliminiert werden können. Tab. II gibt in Kolumne 11 für die 42 Substanzen der Tab. I, soweit Messungen vorliegen (das ist für 28 Substanzen der Fall) die experimentell gefundenen Werte von $v_{D. s \text{ gef.}}$ beim normalen Siedepunkt für Atmosphärendruck. Kolumne 12 enthält den nach (45) aus Π_s als einziger Variabler quantentheoretisch berechneten Wert von $v_{D. s \text{ ber. } q}$.

Zum Vergleich sind in Kolumne 13 wieder wie bei den Flüssigkeitsvolumina die Werte $v_{D. s \text{ ber. } k}$ eingetragen, wie sie sich bei Anwendung des klassischen Theorems der übereinstimmenden Zustände mit Fluorbenzol als Normalsubstanz nach den Messungen von S. Young³⁾ berechnen würden. Für Fluorbenzol wurden dazu die Werte von φ_D im Sättigungszustande als Funktion von $-\log_{10}(\Pi_{Koez.})$ graphisch aufgetragen und für jede der 28 Substanzen der zu dem Wert von

$$\Pi_{Koez.} = \Pi_s = \frac{1}{H_0}$$

zugehörige Wert von

$$\varphi_{D. s} = \frac{v_{D. s}}{\varphi_0}$$

1) Vgl. oben S. 181.

2) Vgl. Tab. II, Kolumnen 7 und 2.

3) Vgl. oben S. 187.

graphisch interpoliert. Die Kolumnen 14 und 15 der Tab. II enthalten die Differenzen $v_{D,s \text{ gef.}} - v_{D,s \text{ ber. } q}$ und $v_{D,s \text{ gef.}} - v_{D,s \text{ ber. } k}$. Die Quadratwurzeln aus den Mittelwerten der Quadrate der Abweichungen¹⁾ werden hier:

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_2O} (v_{D,s \text{ gef.}} - v_{D,s \text{ ber. } q})^2}{4}} &= 245; \\ \sqrt{\frac{\sum_{He}^{N_2O} (v_{D,s \text{ gef.}} - v_{D,s \text{ ber. } k})^2}{4}} &= 779; \\ \sqrt{\frac{\sum_{O_2}^{SnCl_4} (v_{D,s \text{ gef.}} - v_{D,s \text{ ber. } q})^2}{24}} &= 1322; \\ \sqrt{\frac{\sum_{CO_2}^{SnCl_4} (v_{D,s \text{ gef.}} - v_{D,s \text{ ber. } k})^2}{24}} &= 1252; \\ \sqrt{\frac{\sum_{He}^{SnCl_4} (v_{D,s \text{ gef.}} - v_{D,s \text{ ber. } q})^2}{28}} &= 1228; \\ \sqrt{\frac{\sum_{He}^{SnCl_4} (v_{D,s \text{ gef.}} - v_{D,s \text{ ber. } k})^2}{28}} &= 1196. \end{aligned}$$

Die mittlere Abweichung der gefundenen und berechneten Dampfvolumina im Durchschnitt aller 28 zur Berechnung verwendeten Substanzen ist bei quantentheoretischer und klassischer Berechnungsweise merklich dieselbe. Bei den am tiefsten siedenden Substanzen tritt auch hier wieder die Überlegenheit der quantentheoretisch berechneten gegenüber den nach dem klassischen Theorem berechneten Werte deutlich hervor, wie die mittleren Abweichungen für den Bereich He bis N_2O , der in diesem Falle nur die vier Substanzen He, H_2 , N_2 und O_2 umfaßt, zeigen.

1) Vgl. S. 187 Fußnote 2.

Berechnung des kritischen Koeffizienten.

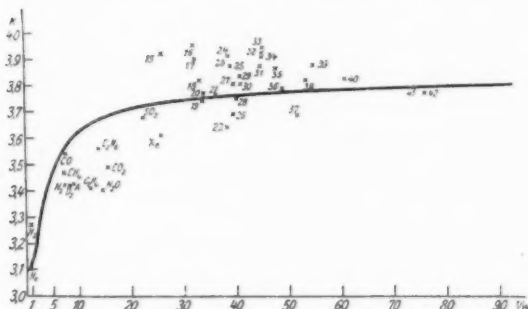
Wir müssen nachträglich den kritischen Koeffizienten α auf w zurückführen, da er in den Sättigungsgleichungen wie überhaupt in den reduzierten Zustandsgleichungen an den verschiedensten Stellen auftritt.

Nach S. 171 u. 172 soll der *kritische Koeffizient*

$$\alpha = \frac{R \vartheta_0}{H_0 \varphi_0}$$

eine Funktion von w werden. Um diese Forderung zu prüfen, sind in der Tab. I, Kolumne 11, die gefundenen α für diejenigen Substanzen zusammengestellt, für die sichere Werte dieser Größe vorliegen.²⁾ In Fig. 4 sind die α in Funktion von $1/w$

$$\alpha_{\text{ber.}} = 3,10 + 0,709 \cdot \frac{5,81 \cdot w}{e^{5,81 \cdot w} - 1}$$



Der kritische Koeffizient als Funktion des reziproken reduzierten Wirkungsquantums.

Die Ziffern neben den α verweisen auf die laufenden Nummern der Tab. I.

Fig. 4.

1) In die Tabelle sind sämtliche in der Zusammenstellung von Landolt-Börnstein (Physikalisch-chemische Tabellen 4. Aufl. S. 439 ff. 1912) enthaltenen Werte (die zugehörigen H_0 -Werte siehe Tab. I Kolumne 3) aufgenommen mit Ausnahme der älteren Bestimmungen von Nadejdine an Estern, da diese, soweit gleichzeitig Bestimmungen von S. Young (1910) vorliegen, um nicht weniger als etwa 0,2–0,3 von den letzteren abweichen. Soweit neuere, bei Landolt-Börnstein noch nicht berücksichtigte Daten benutzt sind, sind Zitate für die Werte von ϑ_0 , φ_0 , H_0 beigelegt.

aufgetragen. Die Tabelle und die graphische Darstellung zeigen, daß κ in der Tat die typische, einem Grenzwert zustrebende Funktion von w ist, wenn auch offenbar hier wieder sekundäre Einflüsse, als die wohl in erster Linie die mangelnde geometrische bzw. mechanische Ähnlichkeit der Moleküle in Betracht kommt, eine nicht unerhebliche Streuung bedingen. Die Verteilung auf die einzelnen homologen Reihen gemäß Tab. III, Kolumne 5 bringt wieder den Gang von κ mit w noch deutlicher zum Ausdruck, so namentlich in den homologen Reihen I—VII.¹⁾ In den Reihen VIII—XIV, den Halogensubstitutionsprodukten des Benzols und den Estern, deren erste Glieder bereits recht niedrigen w -Werten entsprechen und wo der Anstieg von κ mit $1/w$ demgemäß bereits stark verlangsamt ist, wird der regelmäßige Gang mehrfach durch sekundäre Einflüsse überdeckt. Ähnliche Verhältnisse zeigen sich auch beim Vergleich der Isomeren untereinander gemäß Tab. IV, Kolumne 5. Auch hier treten bei den Estern im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen und dem Isomerenpaar Äthylidenchlorid - Äthylenchlorid kleine Schwankungen des normalen Anstiegs auf.

Zur Darstellung von κ als Funktion von w dient wieder Gleichung (32), diesmal mit den Werten der Konstanten $\alpha = 3,10$, $\beta = 0,709$, $\delta = 5,81$. Die klassisch zu begründende Abweichung wird hier $i(\kappa) = 0,127$, die quantentheoretische $J(\kappa) = 0,655$, der Quotient $\frac{i(\kappa)}{J(\kappa)} = 0,19$, so daß 81 Proz. der ursprünglichen Abweichung durch die Quantentheorie beseitigt sind. Wenn hier die Schwankungen der beobachteten Werte um die Kurve etwas größer sind als bei q und γ , so ist zu berücksichtigen, daß die quantentheoretische Abweichung $J(\kappa)$ hier im Verhältnis zu κ kleiner ist als in den früher behandelten Fällen. Es ist nämlich, wenn q_G , γ_G , κ_G die Grenzwerte dieser Quasiinvarianten für kleine w bezeichnen:

1) S. Young (Reports of the British Association Bristol 1896. S. 833) bemerkte bereits den Anstieg des κ von CCl_4 zu SnCl_4 und in der Reihe der normalen Paraffine. Er bringt ihn in den lediglich empirischen Zusammenhang mit den Molekulargewichten, während der hier aufgezeigte Gang mit dem reduzierten Wirkungsquantum ihn unserem Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände unterordnet.

$$\frac{J(q)}{q_G} = \frac{3,19}{7,38} = 0,432; \quad \frac{J(\gamma)}{\gamma_G} = \frac{0,740}{1,008} = 0,734; \quad \frac{J(\kappa)}{\kappa_G} = \frac{0,655}{3,81} = 0,172.$$

Daß γ beim Absinken von seiner oberen Grenze bis zu He auf etwa $\frac{1}{4}$ seines Wertes abfällt, zeigt, daß es sich bei den hier aufgezählten Quanteneffekten nicht etwa nur um kleine Korrekturen, sondern wie bei der Wärmestrahlung um außerordentlich starke und daher auch seit langem empirisch bekannte Effekte handelt.

Die Thermodynamik der Gase und Flüssigkeiten und die Quantentheorie. Absolute Größen und Relativitätsprinzip.

Die Form, in der das klassische Theorem der übereinstimmenden Zustände für Gase und Flüssigkeiten nunmehr, wie im einzelnen an den Sättigungsgleichungen gezeigt worden ist, als klassischer Grenzfall eines quantentheoretisch verallgemeinerten erscheint, findet ihr Abbild in der Quantenthermodynamik des Vakuums, d. h. bei der Wärmestrahlung. Wie für

$$(47) \quad m_0^{-1/2} (k \vartheta_0)^{1/2} (q_0/N)^{1/2} \geq h$$

unser Quantentheorem in das klassische Theorem der übereinstimmenden Zustände, so geht das Plancksche quantentheoretische Strahlungsgesetz für $\frac{k T}{\nu} \geq h$ in das der klassischen Mechanik und Elektrodynamik entsprechende Strahlungsgesetz von Rayleigh-Jeans über. Schreiben wir (47) in der Form:

$$\frac{k \vartheta_0}{m_0^{-1/2} (k \vartheta_0)^{1/2} \left(\frac{q_0}{N} \right)^{-1/2}} \geq h,$$

so stellt der Nenner eine individuelle Größe von der Dimension einer Schwingungszahl¹⁾, d. h. eine reziproke Zeit dar. Wie das Rayleigh-Jeanssche Gesetz um so besser erfüllt ist, je höher die Temperatur, bzw. je kleiner die Schwingungszahl der Strahlung ist, so ist das klassische Theorem der übereinstimmenden Zustände um so besser erfüllt, je höher die kritische Temperatur bzw. je kleiner die aus der kritischen Temperatur, dem kritischen Volumen und dem Molekulargewicht unter Berücksichtigung der Zahl der Moleküle im Mol gebildete spezifische reziproke Zeiteinheit für die betreffende Substanz ist.

1) Es ist durchaus nicht nötig, daß dieser reziproken Zeitgröße entsprechende Schwingungen in den Flüssigkeiten oder Gasen auftreten.

Außer den Sättigungsgleichungen lassen sich auch die folgenden thermodynamischen Beziehungen durch reduzierte Gleichungen im Sinne des klassischen Theorems der übereinstimmenden Zustände mit w als individuellem Parameter, der für kleine Werte von w herausfällt, darstellen: *Die charakteristische thermodynamische Funktion einatomiger Gase*¹⁾ gemäß der Planckschen Strukturtheorie des Phasenraumes; *die empirische Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes*²⁾, *die Modifikation des Theorems der übereinstimmenden Zustände durch Kirstine Meyer*³⁾, *die Zustandsgleichungen von Avogadro (der idealen Gase), von D. Berthelot*⁴⁾ und *A. Wohl*⁵⁾, *die quantentheoretischen Zustandsgleichungen entarteter Gase von Sackur*⁶⁾, *Nernst*⁷⁾ und *Keesom*⁸⁾, *die Boyle-Temperatur, die Inversionstemperatur des Joule-Kelvin-Effekts; der kritische Dampfspannungskoeffizient; die revidierte Troutonsche Regel der Verdampfungswärmen*⁹⁾; *die Entropie der idealen einatomigen Gase*¹⁰⁾; weiterhin von Erscheinungen außerhalb des Rahmens der reinen Thermodynamik, für die das Theorem der übereinstimmenden Zustände in Betracht kommt: *der Koeffizient der inneren Reibung nach Reinganum*¹¹⁾ und *nach Nernst*¹²⁾, *der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie*¹³⁾ nach Eötvös, *die nach Ph. A. Guye*¹⁴⁾ *reduzierte Molekularrefraktion.*

1) M. Planck, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. in Berlin 1916. S. 667.

2) H. Kamerlingh Onnes u. W. H. Keesom, a. a. O. S. 729.

3) K. Meyer, Zeitschr. f. phys. Chem. 32. S. 1. 1900; 71. S. 325. 1910.

4) D. Berthelot, Sur les thermomètres à gaz. S. 46. Paris 1903 bei Gauthier-Villars.

5) A. Wohl, Zeitschr. f. phys. Chem. 87. S. 1. 1914.

6) O. Sackur, Zeitschr. f. Elektrochem. 20. S. 565. 1914.

7) W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. S. 168. Halle 1918.

8) W. H. Keesom, Phys. Zeitschr. 14. S. 665. 1913.

9) W. Nernst, Theoretische Chemie. 7. Aufl. S. 295. Stuttgart 1913.

10) Vgl. S. 190, Fußnote 4.

11) M. Reinganum, Ann. d. Phys. 10. S. 341. 1903.

12) W. Nernst, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. in Berlin 1919. S. 118.

13) Vgl. P. Walden u. R. Swinne, Zeitschr. f. phys. Chem. 79. S. 756. 1912.

14) Ph. A. Guye, Annales de chimie et de physique 21. S. 233. 1890.

Die *Thermodynamik der Gase und Flüssigkeiten* erscheint so etwa *auf den Punkt geführt*, auf dem sich die Thermodynamik des Vakuums (der Wärmestrahlung) nach Aufstellung des *Wienschen Verschiebungsgesetzes* befand. In beiden Fällen ist eine Variable aufgefunden, als deren Funktion sich die charakteristische thermodynamische Funktion darstellen läßt. Diese Variable ist im Falle der Wärmestrahlung T/ν , im Falle der Gase und Flüssigkeiten die gleichdimensionierte Größe

$$m_0^{-1/2} (k \vartheta_0)^{1/2} \left(\frac{\varphi_0}{N} \right)^{-1/2}$$

Die hier für die Quantenthermodynamik der Gase und Flüssigkeiten entwickelte Methode, eine im C.G.S.-System absolute Konstante in das Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit einzuführen, ist ihrer Natur nach offenbar nicht auf dieses Gebiet beschränkt. Auch in der *speziellen Relativitätstheorie* kommt z. B. in Gestalt der Lichtgeschwindigkeit c eine solche Konstante vor, die die Erfüllung der mechanischen Ähnlichkeit im strengen Sinne unmöglich machen und nur als Grenzfall für kleine Geschwindigkeiten zulassen wird. Ähnliches gilt auch vom Radius des sphärischen Universums in der allgemeinen Relativitätstheorie.

Die erhaltenen Resultate führen im Gegensatz zu der von R. C. Tolman¹⁾ postulierten Relativität der Größe zu der Auffassung, daß zwar die *Bewegung relativ*, die *Größe* als solche aber *absolut* ist. Derartig abstrakte Sätze gewinnen, wie die Entwicklung des Relativitätsprinzips der Bewegung gezeigt hat, physikalische Bedeutung erst durch eine präzise mathematische Formulierung und durch konkrete Anwendungen. Die *mathematische Formulierung* stellt hier das Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände in der Form der Gleichung (16) dar, die *konkreten Anwendungen* die physikalische Thermodynamik des fluiden Zustandes. Die Gleichung (16) läßt sich leicht auf beliebige Variable und eine größere Anzahl von im C.G.S.-System universellen und daher im spezifischen Maßsystem individuellen Parametern verallgemeinern. Das Auftreten dieser Parameter bei einer *Ähnlichkeitstransformation* und ihr Fehlen bei einer *Bewegungstransformation* charakte-

1) R. C. Tolman, Physical Review (2) 3, S. 244. 1914.

risiert dann den absoluten Charakter der Quantität als solcher im Gegensatz zu dem relativen Charakter der Bewegung.

Zusammenfassung.

Die *Sonderstellung* der Substanzen mit *tiefer kritischer Temperatur* gegenüber dem Theorem der übereinstimmenden Zustände bzw. dem Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit, der molekularmechanischen Grundlage des Theorems, führt zu der Frage, ob das *Ähnlichkeitsprinzip* mit der *Quantentheorie* überhaupt *verträglich* sei. Das ist *nicht* der Fall, und von der Planckschen Strukturtheorie des Phasenraumes aus kommt man zu einer die Körper mit tiefer kritischer Temperatur berücksichtigenden Verallgemeinerung des klassischen Theorems, einem *Quantentheorem* der übereinstimmenden Zustände. Dieses bezieht sich nicht wie das klassische nur auf den Volumkoeffizienten der *freien Energie*, die *Zustandsgleichung*, sondern auf die freie Energie selbst und umfaßt daher im Gegensatz zum klassischen Theorem auch die *Entropie*. Das *klassische Theorem* erscheint dabei als *Grenzfall* für Substanzen mit *hoher kritischer Temperatur*. Nach diesem Quantentheorem wird die reduzierte freie Energie eine universelle Funktion des reduzierten Volumens, der reduzierten Temperatur und des auf das spezifische Maßsystem der einzelnen Substanz *reduzierten* Planckschen *Wirkungsquantums* (vgl. Gleichungen (13) u. (15)).

Die Theorie wird zunächst auf die Gleichungen des *Sättigungszustandes* angewandt. Die *Dampfdruckgleichungen* von van der Waals und von Nernst, die *Regel der geraden Mittellinie* der Dampf- und Flüssigkeitsdichten von Cailletet und Mathias sowie der *kritische Koeffizient* lassen sich in Form universeller Funktionen der reduzierten Temperatur, des reduzierten Volumens und des reduzierten Wirkungsquantums darstellen (vgl. Gleichung (32)). Die erhaltenen Beziehungen werden im einzelnen zur quantentheoretischen *Berechnung* von *Siedepunkten* bei Atmosphärendruck sowie der zugehörigen *Flüssigkeits- und Dampf-Volumina* benutzt. Es wird auf eine Reihe weiterer Anwendungen der entwickelten Methode der Quanten-thermodynamik hingewiesen.

Berlin, den 12. September 1921.

(Eingegangen 5. Oktober 1921.)

**2. Untersuchungen über
die magnetische Drehung der Polarisationssebene
in nichtleuchtendem Na-Dampf;
von R. Minkowski.**

(Kurzer Auszug aus der Breslauer Dissertation.)

(Hierzu Tafel I.)

Das Ziel der vorliegenden Arbeit, zu der mich Hr. Prof. Dr. Ladenburg angeregt hat, ist, die magnetische Drehung der Polarisationssebene an den *D*-Linien des Natriums in reinem, gesättigtem Metaldampf im Vakuum unter scharf definierten und reproduzierbaren Bedingungen zu untersuchen. Auf dem Boden der klassischen Elektronentheorie der Dispersion laufen diese Untersuchungen im wesentlichen auf eine absolute Bestimmung der Zahl der Dispersionselektronen hinaus; nach der quantentheoretischen Auffassung, die sich auf die Atomtheorie von Bohr stützt, handelt es sich um die Bestimmung von Wahrscheinlichkeitsfaktoren, die für den Übergang aus einem Atomzustand in einen anderen charakteristisch sind. Wenn im folgenden von der „Zahl der Dispersionselektronen“ die Rede ist, so wird dieser Ausdruck als Abkürzung und deshalb angewandt, weil auf dem Boden der Quantentheorie die Theorie der Magnetorotation noch nicht rechnerisch durchgeführt ist. In dieser Arbeit soll die Abhängigkeit der Zahl der Dispersionselektronen von der Dichte des Na-Dampfes in einem möglichst großen Temperaturbereich untersucht werden.

Alle bisherigen Messungen der Magnetorotation¹⁾ sind unter Bedingungen durchgeführt, bei denen von Homogenität der Dichte und der Temperatur der untersuchten Dämpfe keine Rede ist. Wood arbeitet mit Na-Dampf in einem in der Mitte geheizten, an den Enden kalten Stahlrohr, die

1) I. I. Hallo, Arch. Néerl. 10. S. 148. 1905; R. W. Wood, Phil. Mag. (6) 10. S. 408. 1905; 14. S. 145. 1907; L. Geiger, Ann. d. Phys. 23. S. 758. 1907; R. Ladenburg, Ann. d. Phys. 38. S. 249. 1912; K. Iwanow, Physik. Zeitschr. 13. S. 1119. 1912; H. M. Hansen, Ann. d. Phys. 43. S. 168. 1914; H. Senftleben, Ann. d. Phys. 47. S. 949. 1915.

anderen Autoren benutzen Flammen. In der vorliegenden Arbeit ist die Konstanz der Temperatur und Dichte des untersuchten Dampfes ein Punkt, auf den besondere Sorgfalt verwendet worden ist. Die Herstellung eines Raumes konstanter und gleichmäßiger Dampfdichte zwischen den Polen des Magneten erfolgte mit Hilfe eines elektrischen Ofens, in dem sich ein evakuiertes Glasgefäß mit etwas metallischem Natrium vollständig in einem Bereich gleichmäßiger Temperatur befand, so daß die Untersuchung der Magnetorotation unter ebenso guten thermischen Bedingungen durchgeführt werden konnte, wie die Absorptionsuntersuchungen von Füchtbauer und seinen Mitarbeitern.¹⁾ Ein weiterer Mangel der meisten bisherigen Untersuchungen ist, daß die Drehungsmessung mit dem Quarzdoppelkeil durchgeführt ist, eine Methode, bei der die Resultate von dem Auflösungsvermögen des Spektralapparates abhängig sind. Nach der sorgfältigen Untersuchung von Senftleben, auf Grund deren die absoluten Messungen dieser Arbeit erst durchgeführt werden konnten und deren Resultate in vollem Umfange bestätigt wurden, ist die hier benutzte, zuerst von Ladenburg angewandte Methode der Savartschen Platte von dem genannten Fehler frei.

Theoretische Grundlagen. Die Berechnung der Zahl der an der Absorption beteiligten Elektronen erfolgte mit Hilfe der von Voigt²⁾ und Hansen³⁾ entwickelten Formeln für die magnetische Drehung der Polarisationssebene an den beiden Natriumlinien D_1 (5896 Å.) und D_2 (5890 Å.), von denen die erste longitudinal in ein Duplett, die zweite in ein Quadruplett aufgespalten wird.

1. Der Verlauf der Drehung bei D_1 wird durch folgende Formel gegeben

$$(1) \quad \chi = \frac{l \varrho}{2c n_0} \left[\frac{\mu - \mu_0}{4(\mu - \mu_0)^2 + \nu'^2} - \frac{\mu + \mu_0}{4(\mu + \mu_0)^2 + \nu'^2} \right].$$

Dabei ist

- l die Schichtlänge des absorbierenden Mediums,
- c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum,

1) Vgl. Ch. Füchtbauer und W. Hofmann, Ann. d. Phys. 43. S. 96. 1914.

2) W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik. S. 132. Leipzig 1908.

3) H. M. Hansen, Ann. d. Phys. 43. S. 219. 1914.

$\mu = 2\pi c \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right)$ die Differenz der beobachteten Frequenz ν und der Eigenfrequenz ν_0 der Linie.

n_0 der Brechungsexponent, den das Medium bei der Frequenz ν_0 hätte, wenn hier keine Eigenfrequenz vorhanden wäre;

$\mu_0 = \frac{2}{3} \frac{e}{m} R_0$ die halbe magnetische Aufspaltung der Linie, wenn R_0 die Stärke des magnetischen Feldes in Gauss, m die Masse und e die Ladung des Elektrons in absoluten elektromagnetischen Einheiten bedeuten;

ν' die Dämpfungskonstante;

$\varrho = \frac{4\pi e^2}{m} \mathfrak{N}$, wo \mathfrak{N} die Zahl der an der Absorption beteiligten Elektronen ist.

Diese Formel gilt unter der Bedingung, daß $\frac{\varrho}{\nu_0 \sqrt{4\mu^2 + \nu'^2}}$ klein gegen $n_0^2 \sim 1$ ist¹⁾, die im Meßbereich stets ausreichend erfüllt war (vgl. S. 215).

Setzt man $\frac{\mu}{\mu_0} = x$ und $\frac{\nu'}{\mu_0} = d$, so wird

$$(1a) \quad Z = \frac{l\varrho}{c n_0 \mu_0} \frac{4(x^2 - 1) - d^2}{(4x^2 + d^2 + 4)^2 - 64x^2}.$$

Benutzt man für e/m den Wert $1,769 \cdot 10^7$, so wird $\mu_0 = 1,180 \cdot 10^7 R_0$. Dann wird für

$$\lambda = 589 \cdot 10^{-7} \text{ cm} \quad x^2 = 2120 \cdot 10^6 \frac{\delta^2}{R_0^2},$$

wo δ der Abstand der beobachteten Wellenlänge, in Å. gerechnet, vom Schwerpunkt der Linie ist. Die maximale mittlere Feldstärke bei meinen Versuchen ist kleiner als 1250 Gauss, der kleinste vorkommende Wert von δ größer als 0,5 (vgl. Tab. 7). Also ist der kleinste Wert von x^2 größer als 340. Beim Einsetzen der Zahlenwerte wird $d^2 = 5\nu'^2 \cdot 10^{-21}$. Nimmt man an, daß ν' höchstens von der Größenordnung 10^{10} ist²⁾, so hat eine Vernachlässigung von d^2 also ungünstigstenfalls

1) Gewöhnlich wird $\frac{\varrho}{\nu_0 \nu'} \ll 1$ als Bedingung angegeben. Das ist jedoch nur dann notwendig, wenn in so großer Nähe der Linie gearbeitet wird, daß $4\mu^2 \ll \nu'^2$ ist. Bei mir ist dagegen $\nu'^2 \ll 4\mu^2$.

2) R. Ladenburg u. H. Senftleben, Naturwissenschaften. S. 914 1913; H. M. Hansen, Ann. d. Phys. 43. S. 219. 1914.

einen Fehler von noch nicht 0,2 Proz. zur Folge. (In Wirklichkeit ist ν' von der Größenordnung 10^7 . Vgl. S. 215.) Die weitere Vernachlässigung von 1 gegen x^2 ergibt einen Fehler von maximal 0,3 Proz. Der maximale Gesamtfehler in ϱ ist bei meinen Messungen 7–11 Proz., so daß also mit durchaus ausreichender Genauigkeit mit der Formel

$$(1b) \quad \chi = \frac{l \varrho}{4 c \mu_0 x^2}$$

gerechnet werden kann, wobei noch $n_0 = 1$ gesetzt ist. Durch Einsetzen der Werte für x und μ_0 wird, χ in Grad gerechnet,

$$\varrho = \frac{5,240 \chi \delta^2 \cdot 10^{25}}{R_0 l}.$$

2. Für den Verlauf der Drehung an D_2 hat man

$$(2) \quad \left\{ \chi = \frac{l \varrho}{4 c n_0 \mu_a} \left[\frac{A(x-3)}{4(x-3)^2 + d^2} + \frac{B(x-5)}{4(x-5)^2 + d^2} - \frac{B(x+5)}{4(x+5)^2 + d^2} - \frac{A(x+3)}{4(x+3)^2 + d^2} \right] \right.$$

Dabei ist

$$\mu_a = \frac{1}{6} \frac{e}{m} R_0,$$

$$x = \frac{\mu}{\mu_a} \quad \text{und} \quad d = \frac{r'}{\mu_a}.$$

A und B sind proportional den Maximalwerten des Extinktionskoeffizienten $n\kappa$ für die beiden äußeren bzw. inneren Komponenten des Sextetts. Ihre Summe hat nach der Theorie den Wert 2; ihr Verhältnis ist von Hansen¹⁾ zu etwa 3 bestimmt worden. Die letzte Zahl ist recht unsicher, und man wird die Werte 2 oder 4 kaum mit Sicherheit ausschließen können. Für 3 spricht, daß mit diesem Wert das Verhältnis $\varrho_{D_1}/\varrho_{D_2}$ sich in Übereinstimmung mit den auf andere Weise gewonnenen Resultaten befindet (vgl. S. 224).

Bei Durchführung analoger Vernachlässigungen wie bei D_1 wird mit ausreichender Genauigkeit

$$(2b) \quad \chi = \frac{14}{16} \frac{l \varrho}{c \mu_0 x^2}.$$

Mit $\frac{A}{B} = 4$ bzw. 2 wäre der Zahlenfaktor $\frac{13,60}{16}$ bzw. $\frac{14,67}{16}$.

Die Drehung der Polarisationssebene an den D -Linien verläuft bekanntlich unsymmetrisch zum Linienschwerpunkt,

1) H. M. Hansen, a. a. O. S. 192 u. 218.

so daß die zwischen den Linien gemessenen Werte von δ stets größer sind als die bei der gleichen Drehung auf der Außenseite gefundenen; diese Unsymmetrie ist bei D_1 stärker als bei D_2 , sie ist auf die gleichzeitige Wirkung der zwei Linien zurückzuführen. Die Drehung an einer Stelle in der Nähe der D -Linien wurde deshalb als additiv aus einer von D_1 und einer von D_2 herrührenden Drehung zusammengesetzt betrachtet. Bezeichnet man mit dem Index 1 bzw. 2 die zu D_1 bzw. D_2 gehörigen Werte und rechnet δ positiv jeweils auf der äußeren Seite der Linien, so wird an D_1 (wegen des Abstandes von 6 Å. zwischen D_1 und D_2)

$$(3) \quad \chi = \frac{\varrho_1 R_0 l}{\delta_1^2 \cdot 5,240 \cdot 10^{25}} + \frac{\varrho_2 R_0 l}{(\delta_1 + 6)^2 \cdot 5,987 \cdot 10^{25}}$$

und an D_2

$$(4) \quad \chi = \frac{\varrho_1 R_0 l}{(\delta_2 + 6)^2 \cdot 5,240 \cdot 10^{25}} + \frac{\varrho_2 R_0 l}{\delta_2^2 \cdot 5,987 \cdot 10^{25}}.$$

Hat man, wie dies bei meinen Versuchen stets der Fall ist, an D_1 und D_2 die gleiche Drehung gemessen, so erhält man durch Auflösen nach ϱ_1 und ϱ_2

$$(3a) \quad \varrho_1 = \frac{5,240 \cdot 10^{25}}{R_0 l} \chi \frac{\frac{1}{\delta_2^2} - \frac{1}{(\delta_1 + 6)^2}}{\frac{1}{\delta_1^2 \delta_2^2} - \frac{1}{(\delta_1 + 6)^2 (\delta_2 + 6)^2}},$$

$$(4a) \quad \varrho_2 = \frac{5,987 \cdot 10^{25}}{R_0 l} \chi \frac{\frac{1}{\delta_1^2} - \frac{1}{(\delta_2 + 6)^2}}{\frac{1}{\delta_1^2 \delta_2^2} - \frac{1}{(\delta_1 + 6)^2 (\delta_2 + 6)^2}}.$$

Da diese Formeln die Unsymmetrie wiedergeben (vgl. Tab. 4), wurden sie zur Berechnung der ϱ -Werte benutzt.

Meßmethoden. Eine ausführliche Beschreibung der drei in Betracht kommenden Meßmethoden (gekreuzte Nicols, Quarzdoppelkeil, Savartsche Platte) findet sich bei Senftleben.¹⁾ Aus seinen Versuchen geht hervor, daß die Savartsche Platte wegen der Unabhängigkeit der mit ihr erhaltenen Resultate vom Auflösungsvermögen des benutzten Spektrographen den Vorzug vor dem Quarzdoppelkeil verdient und bei kleinen und mittleren ϱ -Werten an Meßgenauigkeit die Methode der gekreuzten Nicols übertrifft. Deshalb wurde bei der über-

1) H. Senftleben, Ann. d. Phys. 47. S. 960. 1915.

wiegenden Mehrzahl der Messungen die Savartsche Platte benutzt; lediglich für einige Aufnahmen, die zur ersten Orientierung dienen sollten, wurde der Quarzdoppelkeil benutzt. Mit gekreuzten Nicols wurden einige Aufnahmen bei großen Dampfdichten gemacht, wo die Meßgenauigkeit dieser Methode an die der Savartschen Platte heranreicht.

Die Drehungsmessung mit der Savartschen Platte beruht darauf, daß diese zwischen zwei Nicols ein System von Interferenzstreifen liefert, die beim Drehen des Polarisators bei vier um 90° auseinanderliegenden Stellungen („Nullstellung“) verschwinden und bei weiterer Drehung um eine halbe Streifenbreite verschoben wieder auftreten. Dreht man den Polarisator um einen Winkel $-\chi$ aus der Nullstellung, so erhält man im spektral zerlegten Licht an der Stelle des Spektrums, an der die Drehung χ vorhanden ist, eine Versetzungsstelle (V). An einer Spektrallinie erhält man also schematisch das Bild der Fig. 1. Der Abstand der Versetzungsstelle vom Linienschwerpunkt ist das zu dem eingestellten χ gehörige δ .

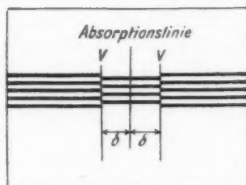


Fig. 1.

Der Quarzdoppelkeil liefert ein System horizontaler heller und dunkler Streifen, die an jeder Stelle des Spektrums proportional der dort herrschenden Drehung abgebogen werden, so daß man also direkt die Kurve zwischen χ und δ erhält.

Beim Arbeiten mit gekreuzten Nicols treten, wenn der Polarisator um den Winkel $\frac{\pi}{2} - \chi$ gegen den Analysator gedreht ist, im Spektrum abwechselnd dunkle bzw. helle Streifen an den Stellen auf, an denen die Polarisationsebene um den Winkel $\chi + n\pi$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) bzw. $\chi + (n + \frac{1}{2})\pi$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) gedreht ist.

Versuchsanordnung (Fig. 2). Das Licht der selbstregulierenden Bogenlampe B (25 Amp.) wird durch den Kondensor K und die Konkavlinse L_1 parallel gemacht und läuft dann durch das Nicolsche Prisma N_1 , dessen Stellung an einem Teilkreis mit Nonius auf $1'$ abgelesen werden kann. Die Linse L_2 vereinigt das Licht durch die Durchbohrung der Polschuhe des

Magneten M hindurch, zwischen denen der elektrische Widerstands-
ofen O mit dem evakuierten Glasrohr R liegt, in dem sich etwas

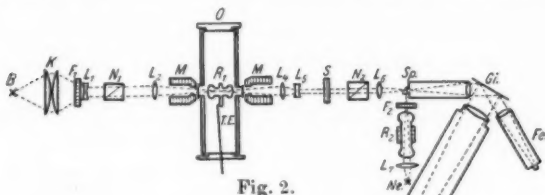


Fig. 2.

metallisches Natrium befindet. Zur Temperaturmessung dient das Thermoelement TE . Das Licht wird nach Verlassen des Magneten durch die Linsen L_4 und L_5 zu einem parallelen Bündel konzentriert, durchsetzt die Savartsche Platte S und das Nicolische Prisma N_2 und wird schließlich von der Linse L_6 auf dem Spalt Sp des Spektrographen vereinigt. Mit der photographischen Kamera $Ph. K.$ wird das Spektrum dritter Ordnung des Plangitters Gi aufgenommen, während gleichzeitig im Fernrohr Fe das Spektrum erster Ordnung beobachtet wird. Zur Herstellung je eines Vergleichsspektrums ober- und unterhalb des Hauptspektrums wird der Nernstfaden Ne durch ein evakuiertes Rohr mit dünnem Na Dampf hindurch mit der Linse L_7 mittelst zweier total reflektierender Prismen auf den Spalt abgebildet. Die Gelbfilter F_1 und F_2 verhindern die Überlagerung blauen Lichtes in der benutzten dritten Ordnung.

Bei den Versuchen mit Quarzdoppelkeil wurde das Nicolische Prisma N_2 in das Kollimatorrohr dicht hinter den Spalt eingesetzt; der Quarzdoppelkeil befand sich unmittelbar vor dem Spalt.

Spektrograph. Spektrograph und Gitter sind dieselben, die Senftleben benutzt hat, bei dem sich eine ausführliche Beschreibung findet.¹⁾ Das zur Zusammenstellung des Spektrographen verwendete Wahnschaffspektrometer ist eine genaue Kopie desjenigen, dessen Objektive für die Physikalisch-Technische Reichsanstalt von Herrn Geheimrat Lummer berechnet

1) H. Senftleben, a. a. O. S. 972.

worden sind.¹⁾ Das Objektiv der Kamera ist ein Fernrohr-objektiv von 12 cm Durchmesser mit einer Brennweite von 160 cm. Das Plangitter von Michelson, das seinerzeit zum Teil aus Mitteln der Jagor-Stiftung angeschafft wurde, hat bei 600 Strichen auf 1 mm eine geteilte Fläche von $8,5 \times 4,5$ cm. Das theoretische Auflösungsvermögen bei unendlich schmalem Spalt ist in der benutzten dritten Ordnung ca. 150 000.

Magnetfeld. Zur Erzeugung des Magnetfeldes diente der schon von Senftleben benutzte Halbringeletromagnet, dessen Feld in der bei Geissler²⁾ angegebenen Weise durch Induktion auf eine um 180° gedrehte Spule ausgemessen wurde. Da das Feld bei dem durch den Ofen bedingten Polabstand von 14 cm inhomogen war, wurde die Feldstärke an mehreren Punkten zwischen den Polen gemessen und $\int R_0 dl$ graphisch ausgewertet. Nach Einbau des Ofens wurde durch Messung der magnetischen Drehung in CS_2 festgestellt, daß das Feld durch den Ofen nicht verändert war.

Ofen. Der Ofen bestand aus einem 50 cm langen Messingrohr von 10 cm Durchmesser und 5 mm Wandstärke, auf das zwei durch mit Wasserglas getränkten Asbest isolierte Heizwicklungen aus Konstantandraht gelegt waren. Die zur Durchsicht dienenden Öffnungen waren mit Glasplatten, die Enden mit Aluminiumplatten verschlossen. Die Temperatur im benutzten Teil des Ofens war auf $0,2^\circ$ gleichmäßig und konstant.³⁾ Zur Messung diente ein an den Siedepunkten von Wasser, Naphthalin ($218,0^\circ$), Benzophenon ($305,9^\circ$) und Schwefel ($444,5^\circ$) geeichtes Silber-Konstantanthermoelement.

Natriumrohre. Die Natriumrohre waren an den Enden kugelig aufgeblasene Rohre aus Jenaer Glas 59^m oder Pyrexglas. Diese Glassorten werden von Na-Dampf am wenigsten angegriffen. Durch die Wirkung des Na-Dampfes gebräunte Rohre können durch vorsichtiges Erhitzen mit dem Bunsenbrenner wieder aufgehellert werden. Die Füllung der Rohre erfolgte in der

1) Vgl. O. Lummer, Optik in Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik 2. S. 180. 10. Aufl. 1909.

2) E. Geissler, Dissert. Breslau. 1919.

3) Die Ausgleichung des zuerst beträchtlichen Temperaturgefälles in der Achse wurde durch Umwickeln eines 10 cm langen Stückes an beiden Enden mit Asbestschnur erreicht.

von Dunoyer¹⁾ angegebenen Weise. Das Na wird durch Erhitzen im Vakuum von Wasserstoff und leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen befreit. Die Einführung in das Versuchsrohr erfolgt durch Destillation bei niedrigerer Temperatur, so daß schwerer flüchtige Beimengungen zurückbleiben. Mindestens die Reinigungstemperatur muß höher als die Versuchstemperatur sein. Das Vakuum war dabei höher als 10^{-5} mm Hg. Hg-Dampf wurde durch Ausfrieren mit CO_2 -Äthergemisch ferngehalten.

Gang eines Versuchs. Tab. 1 gibt Aufschluß über den Gang eines Versuchs und zeigt die erreichte Konstanz. Die

Tabelle 1.

22. I. 1921

Methode: Savartsche Platte.

Spaltbreite: 0,05 mm.

Na-Rohr: Länge 7,1 cm, gefüllt mit dreimal destilliertem Na (Kahlbaum).

Nr. der Aufnahme	λ	Zeit	Heizstrom Amp.	Thermoelement MV.	Temperatur °C.	Magnetstrom Amp.
Platte 45 a) obere Aufnahme b) untere Aufnahme	20°	8 ⁴⁵ bis 12 ⁰⁰	2,35			
		12 ⁰⁵	2,35	11,78	255,8	
		12 ¹⁰	2,35	11,88	257,7	
		12 ¹⁵	2,35	11,94	260,6	
		12 ²⁰	2,35	11,96/7	261,0	
		12 ²⁵	2,35	11,97/8	261,2	
		12 ³⁰	2,35	11,98/7	261,2	11,00
		12 ³⁵	2,35	11,98	261,3	11,00
		12 ⁴⁰	2,35	11,98	261,3	11,00
		12 ⁴⁵	2,35	11,98/7	261,2	11,00
		12 ⁵⁰	2,35	11,98	261,3	11,00
		12 ⁵⁵	2,35	11,98	261,3	11,00
	20°	1 ⁰⁰	2,35	11,98	261,3	11,00
		1 ⁰⁵	2,35	11,98/7	261,2	11,00
		1 ¹⁰	2,35	11,98	261,3	11,00
		1 ¹⁵	2,35	11,98	261,3	11,00
		1 ¹⁵ bis 2 ⁰⁰	2,20			
		2 ⁰⁰	2,20	10,61	235,9	
		2 ¹⁰	2,20	10,63	236,3	
		2 ¹⁵	2,20	10,64	236,5	11,00
		2 ²⁰	2,20	10,64	236,5	11,00
		2 ²⁵	2,19	10,65	236,7	11,00
		2 ³⁰	2,20	10,64	236,5	11,00
	15°	2 ³⁵	2,20	10,64	236,5	11,00
		2 ⁴⁰	2,19	10,65	236,7	11,00
		2 ⁴⁵	2,20	10,64	236,5	11,00
		2 ⁵⁰	2,19	10,65	236,7	11,00
		2 ⁵⁵	2,20	10,64	236,5	11,00
		3 ⁰⁰	2,20	10,64	236,5	11,00
Platte 46 a) obere Aufnahme b) untere Aufnahme	15°					
	15°					

1) L. Dunoyer, Le Radium IX. S. 1. 1912.

Ausmessung der Platten erfolgte in genau derselben Weise wie bei Senftleben¹⁾ mit der Teilmaschine oder dem Hartmannschen Mikrophotometer.

Ergebnisse. In Übereinstimmung mit Senftleben zeigen meine Versuche, daß bei unvollkommener Auflösung nur die Savartsche Platte, bei hohen Dampfdrucken auch gekreuzte Nicols, zuverlässige Resultate liefern. Aus Tab. 2 folgt die Unabhängigkeit der mit der Savartschen Platte erhaltenen Resultate von der Spaltbreite d. h. vom Auflösungsvermögen. Zur

Tabelle 2.²⁾

Platten-Nr.	Temperatur abs.	χ	Spalt	δ_{D_1} in Å.	δ_{D_2} in Å.
19	(ca. 583)	30°	5	1,66	2,12
			2,5	1,66	2,06
20	(ca. 583)	40°	3	1,27	1,70
			6	1,22	1,70
28	509,3	10°	5	0,571	0,723
			2,5	0,583	0,727
33	522,3	15°	20	0,620	0,819
			10	0,623	0,800
			3	0,626	0,803
31	538,0	15°	5	0,886	1,197
			2	0,886	1,187
27	559	30°	5	0,944	1,190
			3	0,968	1,262
37	622,5	50°	10	2,16	2,87
			5	2,12	2,88
	623,4	51°			

Prüfung, ob die Annahmen, daß $\frac{q}{\nu_0 \sqrt{4\mu^2 + \nu'^2}} < 1$ und $\nu'^2 \ll \mu^2$ ist (vgl. S. 208), berechtigt sind, muß ν' bekannt sein. Für den vorliegenden Zweck genügt es, aus Messungen der „Linienbreite“ auf photographischen Aufnahmen mit Hilfe einer von Voigt³⁾ angegebenen Formel ν' der Größenordnung nach zu berechnen. Es ergab sich bei 620° bzw. 687° abs. eine

1) H. Senftleben, a. a. O. S. 978.

2) Bei den Aufnahmen 19 u. 20 in Tab. 2, 21 in Tab. 4 und 9 u. 13 in Tab. 6, die zur ersten Orientierung dienten, war die Temperatur ihrer absoluten Größe nach nicht genau bekannt, ihre Gleichmäßigkeit und Konstanz ebenso wie bei den späteren Aufnahmen. — Die Spaltbreite ist in allen Tabellen in Hundertstel Millimeter angegeben.

3) W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik. S. 140. Leipzig 1908.

„Linienbreite“ von 0,58 Å. für D_1 und 0,85 Å. für D_2 bzw. 2,4 Å. und 3,8 Å. Mit Hilfe der bei diesen Temperaturen vorhandenen ϱ -Werte, die nur der Größenordnung nach bekannt zu sein brauchen und deshalb zunächst ohne Rücksicht auf die genaue Gültigkeit der Formeln berechnet werden können, ergibt sich ν' von der Größenordnung 10^7 . δ ist stets von der Größenordnung 1 Å., also $\mu \sim 10^{12}$, so daß in der Tat ν' neben μ zu vernachlässigen ist.

ergibt sich mit $\varrho \sim 10^{25}$ von der Größenordnung 10^{-2} .

Die Formeln (3) und (4) geben die Unsymmetrie des Effektes in bezug auf den Linienschwerpunkt quantitativ wieder. Leider läßt sich dies nicht bei den höchsten Dampfdichten nachweisen, bei denen die Korrektur und auch die beobachtete Unsymmetrie am größten ist. Schon bei mittleren Dampfdichten rücken die inneren Versetzungsstellen einander so nahe, daß das Bild undeutlich und nicht mehr sicher ausmeßbar wird (vgl. Fig. 3, Taf. I). Tab. 3 gibt als Beispiel das Resultat von Platte 30, die bei der höchsten Dampfdichte aufgenommen ist, bei der die Messung zwischen den Linien noch mit Sicherheit möglich war.

Tabelle 3.

Platte 30, Aufnahme a.

Temperatur: 583,6 abs.

 $\chi = 30^\circ$ $R_0 l = 9300$

	δ außen	δ innen	ϱ außen nach Formel (1) und (2)	ϱ innen nach Formel (1) und (2)	ϱ außen nach Formel (3) und (4)	ϱ innen nach Formel (3) und (4)
D_1	1,540	1,751	$40 \cdot 10^{22}$	$52 \cdot 10^{22}$	$37,1 \cdot 10^{22}$	$34,2 \cdot 10^{22}$
D_2	2,035	2,21	$80 \cdot 10^{22}$	$94 \cdot 10^{22}$	$76,7 \cdot 10^{22}$	$78,5 \cdot 10^{22}$

Zur Berechnung der ϱ -Werte wurden nur die durch Summation erhaltenen Formeln verwendet. Die Korrektur ist im allgemeinen für die außen gemessenen Werte klein. Bei dem oben gegebenen Beispiel ist ϱ bereits größer als der größte von Senftleben gemessene Wert, die Korrektur für die außen gemessenen Werte aber noch unterhalb der Größe des möglichen Fehlers, so daß für Senftlebens Resultate die Korrektur unwesentlich ist. Bei meinen Messungen ist bei den größten Dampfdichten der Wert von ϱ noch etwa 15mal größer; die Korrektur übersteigt dort die Fehlergrenzen be-

trächtlich; sie beträgt maximal etwa 20 Proz. bei D_1 und etwa 10 Proz. bei D_2 .

Die Konstanz der so erhaltenen ϱ -Werte bei variiertem χ zeigen Tab. 4 u. 5 für Savartsche Platte und gekreuzte Nicols; die Abweichungen bleiben durchweg unter der Fehlergrenze.

Tabelle 4. Savartsche Platte.

Platten-Nr.	Temperatur abs.	χ	$\varrho_{D_1} \cdot 10^{-22}$	$\varrho_{D_2} \cdot 10^{-22}$	$\frac{\varrho_{D_2}}{\varrho_{D_1}}$
21	(ca. 583)	40°	46,7	101	2,16
		10	46,0	97,2	2,11
29	530,3	20	4,35	9,00	2,07
		10	4,45	8,70	1,96
34	548,1	30	11,5	23,2	2,02
		15	10,9	22,6	2,06
30	583,6	50	37,5	77,5	2,06
		30	37,1	76,7	2,07
36	593,2	50	57,5	117	2,04
		30	56,2	113	2,01
49	601,1	50	66,0	131	1,99
		40	61,7	131	2,12
50	601,1	50	69,5	136	1,96
		30	63,8	128	2,01
25	628,0	60	166	336	2,16
		40	158	334	2,12
54	555,9	30	12,0	25,1	2,09
		20	12,2	25,9	2,12
55	613,7	50	95,5	187	1,96
		30	91,8	196	2,14
56	613,2	40	69,8	138	1,98
		30	68,0	137,5	2,02
40	554,6	30	8,60	16,9	1,97
		20	7,66	15,8	2,06
41	591,6	40	31,2	65,0	2,08
		20	30,6	62,3	2,05
42	625,7	50	82,0	173	2,11
		30	80,1	168	2,10

Tabelle 5. Gekreuzte Nicols.

Platten-Nr.	Temperatur abs.	χ	$\varrho_{D_1} \cdot 10^{-22}$	$\varrho_{D_2} \cdot 10^{-22}$	$\frac{\varrho_{D_2}}{\varrho_{D_1}}$
58	619,5	270°	133	245	1,84
		180°	132	237	1,79
		90°	123	240	1,95
		60°	119	250	2,10
57	680,4	360°	620	1290	2,08
		270°	580	1230	2,12
		180°	633	1260	2,00
		90°	570	1200	2,10

Tab. 6 zeigt sehr deutlich das bereits von Senftleben¹⁾ festgestellte Wachsen von ϱ mit steigendem χ beim Quarzdoppelkeil, das nach seinen Untersuchungen auf mangelnder Auflösung der Spektralanordnung beruht.

Tabelle 6. Quarzdoppelkeil.

Platten-Nr.	Temperatur abs.	χ	$\varrho_{D_1} \cdot 10^{-22}$	$\varrho_{D_2} \cdot 10^{-22}$	$\frac{\varrho_{D_2}}{\varrho_{D_1}}$
9 Spalt 0,05 mm	(ca. 583)	160°	84	224	2,67
		130°	82	218	2,66
		124°	92	225	2,45
		116°	89	214	2,40
		102°	94	218	2,32
		88°	86	200	2,33
		82°	98	204	2,08
		73°	83	184	2,22
		60°	80,5	163	2,04
		35°	70	134	1,92
		30°	55	112	2,04
13 Spalt 0,05 mm	(ca. 583)	119°	76	222	2,92
		105°	76	203	2,74
		90°	81	196	2,42
		75°	80	194	2,42
		61°	76	176	2,32
		46°	66	150	2,27
		31°	56	122	2,18

Reproduzierbarkeit der ϱ -Werte, Kontrollversuche. Die Resultate meiner Messungen sind in Tab. 7 und in Fig. 4 durch ● (Savartsche Platte) und ○ (gekreuzte Nicols) wiedergegeben. Die absolute Reproduzierbarkeit der ϱ -Werte geht am besten aus dem Zusammenschluß der einzelnen Punkte zu einer glatten Kurve in der Figur hervor, in der als Ordinaten $\lg(\varrho \cdot 10^{-22})$, als Abszissen $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ eingetragen sind. Es sei auch auf die gute Übereinstimmung der Resultate der Platten 28 und 46, sowie 25 und 48 hingewiesen. Gleichzeitig sieht man aus der Figur, daß die mit der Savartschen Platte und die mit gekreuzten Nicols erhaltenen Werte sich ohne weiteres aneinander anschließen, die Resultate also von der Meßmethode unabhängig sind. Die einzelnen Werte sind mit sechs verschiedenen Rohren erhalten worden; dabei wurden die Aufnahmen bei jedem Rohr bei höheren und tieferen

1) H. Senftleben, a. a. O. S. 988.

Tabelle 7.

Platt.- Nr.	Temp abs.	Spalt	α	$R_0 l$ (Kohr- nummer)	δ_{D_1}	δ_{D_2}	$\varrho_{D_1} \cdot 10^{-22}$	$\varrho_{D_2} \cdot 10^{-23}$	$\frac{\varrho_{D_2}}{\varrho_{D_1}}$
28a	509,3	5	10°	9300	0,571	0,723	1,96	3,75	1,91
b		2,5		(27)	0,573	0,727			
33a	522,3	20	15°	9150	0,620	0,819	3,34	6,43	1,93
b		10		(31)	0,623	0,800			
c		3			0,626	0,803			
29a	530,3	5	10°	9300	0,904	1,175	4,40	8,85	2,01
b		20°		(27)	0,625	0,839			
31a	538,0	2	15°	9150	0,886	1,187	6,54	13,8	2,11
b		5		(31)	0,886	1,197			
34a	548,1	5	30°	9150	0,827	1,096	11,20	22,9	2,04
b		15°		(31)	1,164	1,537			
27a	559,5	5	30°	9300	0,944	1,190	15,0	28,2	1,88
b		3		(27)	0,968	1,26 ₂			
35a	569,9	5	30°	9150	1,128	1,502	21,5	44,2	2,05
b		5		5510	0,893	1,178			
				(31)					
30a	583,6	5	30°	9300	1,540	2,035	37,3	77,1	2,07
b		50°		(27)	1,190	1,580			
36a	593,2	5	30°	9150	1,998	2,46	56,8	115	2,03
b		5	50°	(31)	1,467	1,920			
50a	601,1	5	50°	3950	1,042	1,352	66,6	132	1,98
b		5	30°	(50)	1,304	1,700			
26a	613,0	6	40°	8750	2,12	2,85	95,6	213	2,22
b	615,5	60°		(26)	1,88 ₂	2,48	117	241	2,06
58	619,5	5	90°	8600	1,56	2,00	127	243	1,91
a		180°		(45)	1,12	1,39			
b		270°			0,915	1,15			
		60°			1,90	2,51			
37a	622,9	5	50°	9150	2,12	2,83	119	258	2,16
b		10	51°	(31)	2,16	2,87			
25a	628,0	6	40°	8850	2,67	3,48	157	335	2,14
b		6	60°	(25)	2,24	2,96			
48a	628,1	10	50°	8850	2,47	3,20	154	324	2,10
b				(48)	2,45	3,21			
52	637,7	10	50°	3950	1,818	2,34 ₂	200	398	1,99
				(50)					
43	648,0	5	50°	9300	3,50	4,39	277	574	2,07
				(27)					
38	649,1	5	50°	9300	3,54	4,16	258	509	1,97
				(27)					
57	680,4	5	90°	9150	1,40	1,11	600	1240	2,07
			180°		1,00	0,79			
			270°		0,80	0,61			
			360°		0,82	0,54			
61	694,5	5	180°	8850	3,13	3,98	911	1810	1,99
				(48)					
			270°		2,58	3,20			
			260°		2,25	2,86			

Temperaturen abwechselnd gemacht, so daß also zwischen zwei Aufnahmen mit demselben Rohr bei niedriger Temperatur fast immer eine Aufnahme bei höherer Temperatur liegt. Die Schichtlänge ist ohne jeden Einfluß auf das Resultat, d. h. es besteht die von der Theorie zwischen χ und $R_0 l$ geforderte Proportionalität. Allerdings ist die Variation nicht sehr groß:

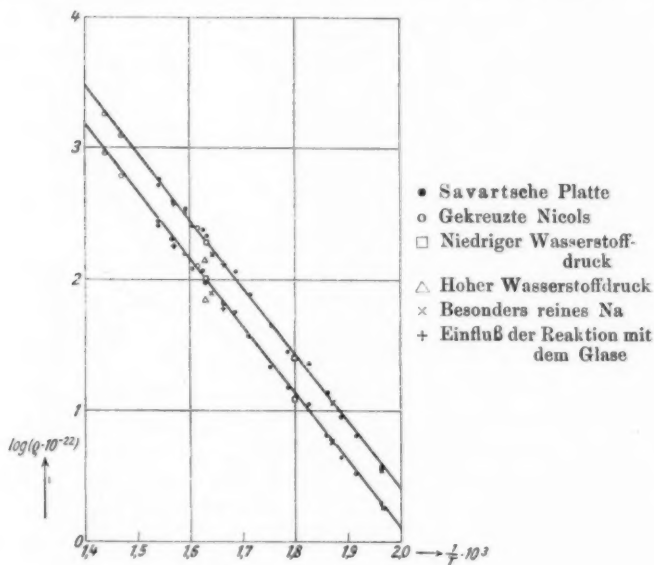


Fig. 4.

das kürzeste Rohr ist 3,5 cm, das längste 7,6 cm lang. Die Rohre, die zu diesen Messungen benutzt worden sind, sind alle in der angegebenen Weise hergestellt worden. Es wäre also immerhin möglich gewesen, daß die Übereinstimmung der Resultate auf dem gleichmäßigen Vorhandensein von Fehlerquellen bei den gleichartigen Rohren beruht. Zwei solche Fehlerquellen sind denkbar, von denen eine nur sehr schwer, die andere überhaupt nicht auszuschalten ist: 1. das Vorhandensein geringer Mengen von Verunreinigungen im Natrium, 2. die Reaktion mit der Gefäßwand.

Zu 1. Die völlige Entfernung des Wasserstoffs aus dem Natrium ist zwar prinzipiell möglich, stößt praktisch aber auf sehr große Schwierigkeiten. In meinen Rohren ist sie sicher nicht vollkommen durchgeführt, wenn auch der Wasserstoffdruck, der sich beim Erhitzen des Rohres herausbildet, nicht groß ist. Ein Versuch, bei dem ein an das McLeodmanometer angeschlossenes Rohr mit in der gewöhnlichen Weise hineindestilliertem Natrium in dem Ofen auf etwa 350°C . erhitzt wurde, zeigte, daß mit Gasdrucken von *maximal* einigen Hundertel Millimeter zu rechnen ist. Daß so geringe Drucke eine Verfälschung des ϱ -Wertes ergeben, war nach den Versuchen von Füchtbauer¹⁾ und seinen Mitarbeitern nicht zu erwarten, es lag jedoch durchaus im Bereich des Möglichen, daß die zwischen Na und H_2 sich abspielende chemische Reaktion nicht ohne Einfluß war. In diesem Falle war zu erwarten, daß bei Vergrößerung des H_2 -Druckes eine Änderung der ϱ -Werte eintritt. Ich habe deshalb einige Aufnahmen mit wasserstoffgefüllten Rohren gemacht. Der Wasserstoff wurde elektrolytisch entwickelt, mit P_2O_5 getrocknet und dann zur Reinigung durch ein auf ca. 350° erhitztes Gefäß geleitet, in dem sich etwas metallisches Natrium befand, so daß der Wasserstoff eine Natriumdampfsäule von 20 cm Höhe durchströmte. Ein Rohr wurde mit Wasserstoff von 2,2 mm und eines mit solchem von 50 mm Hg-Druck bei Zimmertemperatur gefüllt. Tab. 8 zeigt

Tabelle 8.

Platt.- Nr.	Temp. als Wasser- stoffgef.	Spalt 0,01 mm	χ	$R_0 l$	δ_{D_1}	δ_{D_2}	$\varrho_{D_1} \cdot 10^{-22}$	$\varrho_{D_2} \cdot 10^{-22}$	$\frac{\varrho_{D_1}}{\varrho_{D_2}}$
53b	555,2 4,25	5	20°	10200	1 141	1,488	12,4	25,3	2,04
54a	555,9	5	30°	7450	0,762	1,635	12,1	25,5	2,11
b	97		20°		0,950	1,280			
55a	613,7	5	50°	10200	2,065	2 635	93,6	191	2,09
b	4,7		30°		2,65	3,45			
55a	613,2	5	40°	7450	1,640	2,12	68,9	137,7 ₅	8,00
b	107		30°		1,887	2,45			

die erhaltenen Resultate, die in Fig. 4 als \square (niedriger Wasserstoffdruck) bzw. \triangle (hoher Wasserstoffdruck) eingetragen

1) Chr. Füchtbauer u. W. Hofmann, Ann. d. Phys. 43. S. 96. 1914.

sind. Nur die Aufnahme bei hohem Druck und hoher Temperatur zeigt eine Abweichung von ca. 30 Proz. nach unten, die anderen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Worauf die Abweichung beruht, bedarf noch einer besonderen Untersuchung, für die vorliegenden Versuche ist sie ohne Belang, da der bei dieser Aufnahme vorhandene Wasserstoffdruck von 100 mm sicher 1000 mal größer als der bei den eigentlichen Messungen ist, und schon bei dem kleineren Druck von 4,4 mm keine Abweichung mehr erkennbar ist. Die Versuche mit wasserstoffgefüllten Rohren ergeben also, daß die Messungen durch den Wasserstoffgehalt des Natriums nicht verfälscht sind.

Die zweite Möglichkeit von Verunreinigungen besteht in der Beimengung von Stoffen irgendwelcher Art, die eine ähnliche Flüchtigkeit wie Na besitzen, etwa schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe. Um sicherzustellen, daß die Resultate dadurch nicht meßbar verfälscht sind, wurde ein Rohr mit Na gefüllt, das von Kahlbaum im Glasrohr eingeschmolzen bezogen wurde. Das Na wurde in dies Rohr mittels dreimaliger Destillation eingeführt. Tab. 9 gibt die erhaltenen Resultate,

Tabelle 9.

Platt-Nr.	Temp. abs.	Spalt 0,01 mm	α	$R_0 l$	δ_{D_1}	δ_{D_2}	$q_{D_1} \cdot 10^{-22}$	$q_{D_2} \cdot 10^{-22}$	$\frac{q_{D_1}}{q_{D_2}}$
46a	509,5	5	15°	8600	0,442	0,576	1,84	3,49	1,90
b					0,458	0,582			
45a	534,3	5	20°	8600	0,691	0,918	5,80	11,60	2,00
b					0,698	0,915			
47a	608,4	5	40°	8600	1,862	2,44	77,1	156	2,03
b					1,872	2,42			

die in der Fig. 4 als \times eingezeichnet sind. Die Übereinstimmung ist vollkommen, so daß nicht anzunehmen ist, daß die Resultate durch Verunreinigungen des Na verfälscht sind.

Zu 2. Der Einfluß der Reaktion mit der Gefäßwand, die sich in der Bräunung des Glases äußert, war von vornherein nicht sicher abzuschätzen. Es konnte allerdings angenommen werden, daß, so lange noch metallisches Natrium im Rohr vorhanden ist, keine merkliche Erniedrigung des Dampfdrucks stattfindet. Jedenfalls muß die Erniedrigung größer werden, wenn man die abströmende Menge vergrößert. Das läßt sich sehr einfach dadurch ausführen, daß man in einen Ansatz des Rohres

Glasscherben einfüllt, wodurch die absorbierende Oberfläche stark, das Volumen nur wenig verändert wird. Die Gesamtoberfläche des Glases in dem zu diesem Versuch benutzen Rohre war etwa sechsmal, das Volumen nur wenig vergrößert. Bei den Versuchen wurden die Glasscherben im Ansatz vollkommen gleichmäßig gebräunt, so daß also sicher die ganze Oberfläche wirksam gewesen ist. Tab. 10 zeigt die Resultate, die in der

Tabelle 10.

Platt.- Nr.	Temp. abs.	Spalt 0,01 mm	z	$R_0 l$	δ_{D_1}	δ_{D_2}	$\varrho_{D_1} \cdot 10^{-22}$	$\varrho_{D_2} \cdot 10^{-22}$	$\frac{\varrho_{D_1}}{\varrho_{D_2}}$
49a	601,1	5	40°	7650	1,598	2,085	63,8	131	2,05
b			50°	7650	1,431	1,859			
51	637,7	10	50°	7650	2,46	3,22	179,5	382	2,13

Fig. 4 als + eingetragen sind. Wie man sieht, liegt kein Grund zu der Annahme vor, daß durch das Verschwinden von Na an der Gefäßwand der Dampfdruck meßbar verkleinert wird.

Schließlich sei noch ein weiterer Punkt besprochen, in dem die Resultate streng genommen nicht frei von Einflüssen der Versuchsanordnung sind. Na-Dampf gibt schon bei sehr kleinen Dampfdichten gut sichtbare Resonanzstrahlung. Das Auftreten der Resonanz bedeutet nach der Bohrschen Theorie das Vorhandensein einer Anzahl von Atomen, die nicht im Normalzustand sind; diese Anzahl ist abhängig von der einfallenden Lichtintensität. Bei konstant gehaltener Gesamtzahl der Atome ist also auch die Zahl der Atome im Normalzustand abhängig von dieser Intensität. Theoretisch ist die Größe der Magnetorotation proportional der Zahl der unerregeten Atome, also streng genommen abhängig von der Intensität des einfallenden Lichtes der Wellenlängen der D -Linien; unter den Versuchsbedingungen ist jedoch zu erwarten, daß die Lichtintensität keinen merklichen Einfluß hat, da die Zahl der erregeten Atome bei den praktisch in Frage kommenden Lichtintensitäten nur ein unbedeutender Bruchteil der Gesamtzahl ist.¹⁾ Daß dies in der Tat der Fall ist, zeigt folgender Versuch. In den Strahlengang wurde hinter den Analysator ein mit Na gefülltes, evakuiertes Rohr eingeschaltet,

1) Vgl. R. Ladenburg, Zeitschr. für Physik 4. S. 451. 1921.

das mit einem Bunsenbrenner geheizt werden konnte. Unmittelbar aufeinanderfolgende Aufnahmen, bei denen abwechselnd das D -Licht ungeschwächt und durch das vorgeschaltete Rohr ausgelöscht war, ergaben keinerlei Unterschied (vgl. Tab. 11). Tatsächlich ist also die Magnetorotation innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von der Intensität des Lichtes von den Wellenlängen der D -Linien.

Tabelle 11.

Platt.- Nr.	Temp. abs.	Spalt 0,01 mm	χ	$R_0 l$	δ_{D_1}	δ_{D_2}	$\varrho_{D_1} \cdot 10^{-22}$	$\varrho_{D_2} \cdot 10^{-22}$	$\frac{\varrho_{D_2}}{\varrho_{D_1}}$
48a	628,1	10	50°	8850	2,47	3,20	155	324	2,09
b					2,45	3,20	154	324	2,10
c					2,45	3,21	154	326	2,12

Abhängigkeit von der Temperatur des gesättigten Dampfes.

Der maximale Fehler der ϱ -Werte ergibt sich aus den Fehlern von χ (1 Proz.), R_0 (1 Proz.), δ (2—4 Proz.), l (1 Proz.) zu 7 bis 11 Proz. Die erhaltenen Werte von $\log \varrho$ lassen sich innerhalb dieser Genauigkeit als Funktion von $1/T$ im Temperaturbereich von 509° bis 694° abs. durch eine gerade Linie darstellen (vgl. Fig. 4). Die graphisch gewonnenen Formeln lauten

$$\log \varrho_1 = -\frac{5130}{T} + 32,36,$$

$$\log \varrho_2 = -\frac{5130}{T} + 32,66.$$

Der Mittelwert von ϱ_2/ϱ_1 ergibt sich zu $2,03 \pm 0,09$ unabhängig von der Temperatur. Dies Resultat steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Beobachter, die mit anderen Methoden und unter anderen Verhältnissen gewonnen sind.¹⁾

Nach der klassischen Dispersionstheorie sowohl wie nach der Quantentheorie und in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Füchtbauer und seinen Mitarbeitern²⁾ ist zu er-

1) Zusammenstellung bei R. Ladenburg, Zeitschr. f. Phys. 4. S. 469. 1921.

2) Die Arbeiten von Chr. Füchtbauer u. H. Bartels, Zeitschr. f. Phys. 4. S. 337. 1921 und H. Bartels, Ann. d. Phys. 65. S. 143. 1921 sind erst nach Abschluß meiner Messungen erschienen.

warten, daß \mathfrak{N} proportional der Zahl der Atome

$$N = N_0 \frac{p}{760} \cdot \frac{273}{T}$$

ist, wo $N_0 = 2,71 \cdot 10^{19}$ und p der Druck ist. Setzt man also $\mathfrak{N}_1 + \mathfrak{N}_2 = \mathfrak{N} = xN$, so kann man aus $\varrho = 4 \frac{\pi e^2}{m} \mathfrak{N}$ den Dampfdruck bis auf den unbekannten Faktor x berechnen. Aus der so gewonnenen relativen Dampfdruckkurve läßt sich vermittels der Clausius-Clapeyronschen Gleichung die Verdampfungswärme l des Natriums berechnen. Setzt man $l = l'_0 - (\bar{c}_n - c_p) T$, wo \bar{c}_n die als konstant angenommene spezifische Wärme des Kondensats bei konstantem Druck, c_p die des Dampfes ist, so erhält man

$$l = 26000 - 2,34 T.$$

Für die Verdampfungswärme l_0 beim absoluten Nullpunkt ergibt sich dann¹⁾

$$l_0 = 25900 \text{ cal}$$

mit einer Genauigkeit von ca. 2 Proz. Dieser Wert ist beträchtlich größer als der von Born²⁾ aus den Dampfdruckmessungen von Gebhardt berechnete Wert 20300. Bei Kenntnis des Natriumdampfdruckes kann der Faktor x berechnet werden. Zur Zeit des Abschlusses der hier mitgeteilten Messungen waren Dampfdruckmessungen von Gebhardt, Hackspill und v. Wartenberg³⁾ bekannt, die jedoch nicht genügend zuverlässig erschienen, so daß eine Berechnung von x aus ihnen nicht möglich war. Aus Messungen von F. Huber und W. Zisch im Kaiser Wilhelms-Institut für physikalische Chemie, mit denen die Hackspillschen in leidlicher Übereinstimmung stehen, ergibt sich der Faktor $x = 1$ mit einer Genauigkeit von 2 bis 3 Proz. In der Sprache der Dispersions-theorie heißt das, daß die Zahl der Dispersionelektronen, die an der Absorption beider D-Linien beteiligt sind, gleich der Zahl

1) Hierzu und für das Folgende vgl. R. Ladenburg u. R. Minowski, Zeitschr. f. Phys. 6. S. 153. 1921.

2) M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. 1919.

3) A. Gebhardt, Verh. d. D. Phys. Ges. S. 186. 1905; Dissert. Erlangen 1904; C. Hackspill, Compt. rend. 154. S. 877. 1912; v. Wartenberg, Zeitschr. f. Elektrochemie S. 448. 1914.

der vorhandenen Na-Atome ist.¹⁾ Bei quantentheoretischer Deutung lassen sich daraus Schlüsse über die Zerfallswahrscheinlichkeit des Na im Resonanzzustande und über die Verhältnisse der statistischen Gewichte der Quantenzustände ziehen, die bereits a. a. O. veröffentlicht sind.

Hrn. Prof. Dr. Ladenburg möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für das lebhafteste Interesse, das er dem Fortgang dieser Arbeit entgegenbrachte, und seine vielen wertvollen Anregungen aussprechen. Hr. Geheimrat Lummer bin ich für die große Liebenswürdigkeit, mit der er die Mittel des Instituts zur Verfügung stellte, und sein stets bewiesenes Wohlwollen zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

1) Natrium zeigt im Rot ein Absorptionsbandenspektrum, dessen Intensität auch nach sorgfältigster Reinigung des Na (stundenlanges Erhitzen auf Rotglut im Hochvakuum) nicht herabgesetzt erscheint, im Gegensatz zu den Banden im Grün, die mit fortschreitender Reinigung schwächer werden. Über die Zusammensetzung der Moleküle, deren Vorhandensein das Bandenspektrum anzeigt, kann nichts Endgültiges gesagt werden. Ihre Konzentration dürfte aus verschiedenen Gründen so klein sein, daß das obenstehende Ergebnis bei Berücksichtigung der Meßgenauigkeit ungeändert bestehen bleibt.

(Eingegangen 5. August 1921.)

3. Die Rotverschiebung der Spektrallinien vom Standpunkt der Newtonschen Physik; von Stjepan Mohorovičić.

Die Rotverschiebung der Spektrallinien können wir aus der Newtonschen Physik ableiten, wenn wir das Licht mit Hrn. E. Lihotzky als Massenpunkt (Lichtquantum?) behandeln.

Im Raume sei nur ein Weltkörper mit der Masse M (Fig. 1) vorhanden; sein Radius sei R . Wenn c die Geschwindigkeit des Massenpunktes P in unendlicher Entfernung bedeutet, dann wird sie in endlicher Entfernung größer und wir bezeichnen sie mit f . Da das Potential im Außenraum

$$(1) \quad U = \frac{kM}{r}$$

ist, so findet E. Lihotzky¹⁾ in erster Annäherung

$$(2) \quad f = c \left(1 + \frac{kM}{rc^2} \right),$$

wo k die Newtonsche Gravitationskonstante ist. Einfachheitshalber werden wir jetzt das polarisierte Licht betrachten. Da der Radius ρ (Fig. 1) des kleinen Kreises²⁾, welchen der Massenpunkt P beschreibt, außerordentlich klein ist, so wird als Lichtstrahl die Bahn des Kreismittelpunktes angenommen, und diese Bahn ist gekrümmt, wie Hr. Lihotzky gezeigt hat. Der Kreismittelpunkt bewegt sich eigentlich mit der Geschwindigkeit c bzw. f , aber der Massenpunkt P beschreibt eine sehr schmale Spirale mit der Geschwindigkeit

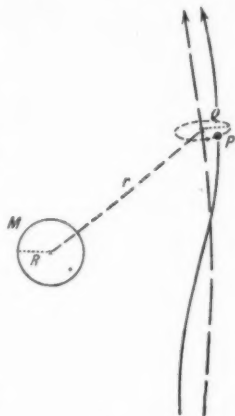


Fig. 1.

1) E. Lihotzky, Zur Frage der Verschiebung der scheinbaren Fixsternorte in Sonnennähe. Physikal. Zeitschr. 1921. S. 69—71.

2) Es ist keine Schwierigkeit, anzunehmen, daß das Licht anders polarisiert (z. B. elliptisch) ist, damit wird die Rechnung nicht komplizierter.

$$(3) \quad \begin{cases} \bar{c} = \kappa c, \\ \text{bzw. } \bar{f} = \kappa f, \end{cases}$$

wo $\kappa > 1$ eine Konstante bedeutet. Auf der Oberfläche des Weltkörpers M wird die Schwingungszahl

$$(4) \quad \nu_R = \frac{\bar{f}}{2\varrho\pi}$$

sein, und in unendlicher Entfernung

$$(5) \quad \nu_\infty = \frac{\bar{c}}{2\varrho\pi}.$$

Daraus und aus (2) und (3) folgt unmittelbar die sehr wichtige Relation

$$(6) \quad \nu_R = \nu_\infty \left(1 + \frac{kM}{Rc^2} \right),$$

oder mit Rücksicht auf (1):

$$(7) \quad \nu_R = \nu_\infty \left(1 + \frac{U_R}{c^2} \right)$$

und dies ist genau die Einsteinsche Formel für die Rotverschiebung der Spektrallinien.¹⁾ Daraus folgt: *wenn sich das Licht von einem Weltkörper gegen den Weltraum ausbreitet, so verschiebt sich seine Farbe mit wachsender Entfernung gegen das rote Ende des Spektrums.* Wird also der Zeit keine absolute Bedeutung gegeben, sondern wird die Zeit mittels Schwingungszahl eines Massenpunktes (Lichtes, Elektrons usw.) gemessen²⁾, dann kommen wir ohne weiteres und auch ohne Relativitätstheorie zur Folgerung, daß die Uhr (nur scheinbar) langsamer läuft, wenn sie in der Nähe ponderabler Massen aufgestellt ist.³⁾

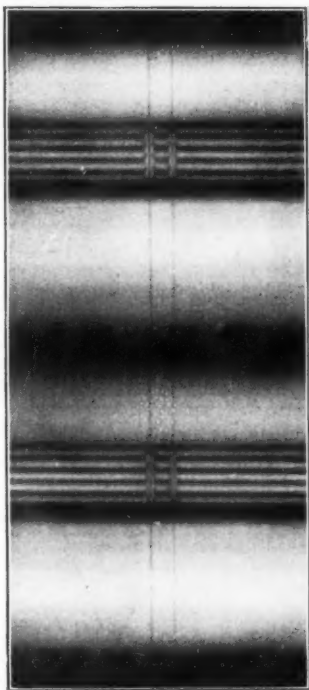
Zagreb (Jugoslavien), April 1921.

1) A. Einstein, Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie. 10. Aufl. S. 89. Braunschweig 1920.

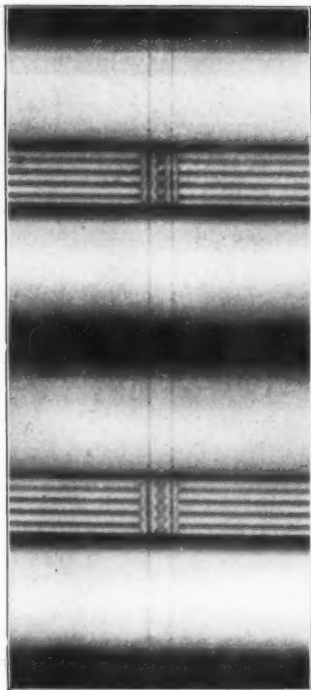
2) Hr. Einstein sagt ausdrücklich (a. a. O. S. 89—90): „Da wir ferner ein Spektrallinien emittierendes Atom als eine Uhr ansehen dürfen, so gilt der Satz: Ein Atom absorbiert bzw. emittiert eine Frequenz, welche vom Potential des Gravitationsfeldes abhängt, in welchem es sich befindet.“ Dieser Satz ist hier auf Grund der Newtonschen Auffassung abgeleitet.

3) A. Einstein, Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie. S. 62. Leipzig 1916.

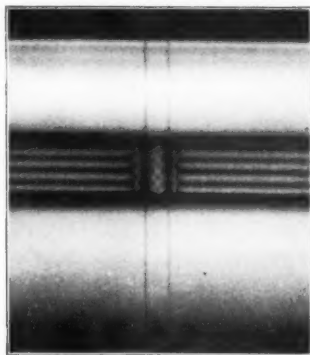
(Eingegangen 3. September 1921.)



a Platte 40



b Platte 49



c Platte 51

Fig. 3.

R. Minkowski.



